



TITLE:

陽イオン選択性ガラス電極の応答特性とその微量分析への応用に関する研究(Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

秋元, 直茂

CITATION:

秋元, 直茂. 陽イオン選択性ガラス電極の応答特性とその微量分析への応用に関する研究. 京都大学, 1977, 薬学博士

ISSUE DATE:

1977-05-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.r3332>

RIGHT:

薬
81 函
1-2

陽イオン選択性ガラス電極の応答特性
とその微量分析への応用に関する研究

秋 元 直 茂

目 次

総論の部

第1章 結 論	1
第2章 陽イオン選択性ガラス電極の電位発生機構と選択特性	3
第3章 陽イオン選択性電極によるナトリウム及びカリウムイオンの直接精密電位差測定	9
3-1 電位差測定の際の問題点	9
3-2 Orion 94-11A電極によるナトリウムイオンの微量定量	12
3-3 Corning NAS 27-4 電極によるカリウムイオンの微量定量	17
第4章 NAS 11-18 電極を終点指示電極に用いる銀滴定	21
4-1 複合応答をするイオン選択性電極の滴定曲線と終点誤差	22
4-2 ハロゲンイオンの微量沈殿滴定	26
4-3 シアンイオンの微量錯滴定	31
第5章 陽イオン選択性ガラス電極の過渡応答特性	36
5-1 電極電位の過渡応答パターン	36
5-2 NAS 11-18 電極の陽イオンに対する過渡応答電位の測定	39
5-3 過渡応答現象の解釈	44
第6章 NAS 11-18 電極の多価陽イオンに対する過渡応答現象を終点検出に利用する電位差滴定	47
6-1 硫酸イオンの微量沈殿滴定	47
6-2 数種金属イオンの微量キレート滴定	52
第7章 フラスコ燃焼法を併用する有機微量分析への応用	57
7-1 直接電位差測定法によるナトリウムの定量	57
7-2 直接電位差測定法によるカリウムの定量	59
7-3 銀滴定法によるハロゲンの定量	61

7-4 キレート滴定法によるカルシウムの定量	62
第8章 結 論	64
謝 辞	66
実験の部	67
引用文献	72

第1章 緒 論

近年、新しいイオン選択性電極が各種のイオンに対して多数開発され、分析化学の各分野で広く活用されている。^{1)~4)} これらのイオン選択性電極を形状の上から分類すれば、1) ガラス電極、2) 固体膜電極、3) 液膜電極となり、固体膜電極は更に単結晶、均一成型膜、不均一成型膜電極に、液膜電極はイオン交換膜型及びニュートラルキャリアー型電極に分けられる。又最近ではガス透過性膜とガラス電極などを組み合わせたガス感応電極も市販され、プラスチック膜電極や酵素電極なども試作されている。

イオン選択性電極の発展の後を振り返って見ると、最初に作成されたものは今世紀初め Cremer⁵⁾ によって考案された水素イオンに選択的に応答する pH ガラス電極である。その後 pH ガラス電極は理論及び応用の面で著しい進歩を遂げたが、水素イオン以外の陽イオンに対する関心は“アルカリ誤差”として認識される以上の高まりを示さなかった。1957年 Eisenman⁶⁾ らは pH ガラス電極におけるアルカリ誤差を減少する目的で感応膜成分のアルカリけい酸ガラスに少量の Al_2O_3 又は B_2O_3 を添加したところ、逆にアルカリ誤差は著しく増大することを発見し、これを積極的に利用して水素以外の1価陽イオンにも強く応答する陽イオン選択性ガラス電極の開発に成功した。次いで1964年 Pungor⁷⁾ らはシリコンゴム支持体に難溶性塩を分散させていわゆる Pungor 型電極を登場させ、更に1966年には Frant⁸⁾ らによるフッ化ランタン単結晶を感応膜とするフッ素イオン選択性電極の開発があり、イオン選択性電極の概念が定着するとともに、新しい電極原理の探索が各地で開始された。その後も Ross⁹⁾、Simon¹⁰⁾、石橋¹¹⁾ らによる液膜型電極、平田^{12)~14)} らによるセラミック膜電極などの新しい電極が次々に研究開発されてきている。

Pungor 型電極や液膜電極は実験室でも比較的容易に作成することができ、特に液膜電極は選択性の良いイオン会合抽出系を見いだすことにより、無機イオンのみならず有機イオンにも感応する多くの種類のイオンを対象とする電極が製作可能となるなど興味ある研究分野である。しかしながら、これらの固体膜や液膜電極では電位の応答速度や再現性が必ずしも優れているものばかりではなく、希薄溶液に対し極めて高い精度が要求される領域へ応用するにはあまり適当なものとは言えない。又、液膜電極では半透膜の取り替えや内部液の補給がしばしば必要であるなど実用分析の素材としては不便な点も多い。

一方、これらの電極よりも比較的早い時期に開発され、実用にも供されている陽イオン選択性ガラス電極は陽イオン間の選択性には問題もあるが、電位の応答速度は迅速で再現性の良いことが知られており、かつ感応膜がガラスであるから丈夫であり、半永久的に使用できる長所がある。著者はここに着目し、この陽イオン選択性ガラス電極の応答特性をいろいろな角度から調査し、その究極的精度を明らかにして微量定量分析へ応用するために本研究を開始した。

陽イオン選択性ガラス電極の感応膜のいろいろな組成のうち、代表的なものはナトリウムイオンに優れた選択性を持つ Corning NAS 11-18 ($11Na_2O \cdot 18Al_2O_3 \cdot 71SiO_2$ の組成を有することを意味する) とカリウムイオンに対して最も大きな選択性を示すが他の1価陽イオンにも平均的に応答する Corning NAS 27-4 であり、それぞれ“ナトリウムイオン選択性電極”及び“1価陽イオン選択性

電極”の名称で市販されている。これらの電極は主として工業用水のナトリウムイオン濃度のモニタリングあるいは血液、尿など生体液中のナトリウムやカリウムイオン濃度の計測などに利用されているが、このような目的における電極電位の測定値の精度要求はそれほど高いものではなく、精密分析に応用した例は見られない。

そこで著者はこれら電極に関して次のような点の検討を行った。

- 1) いろいろの1価陽イオンに対する電極の選択係数を精密に実測し、主応答イオンであるナトリウム及びカリウムイオンがNernst式に正確に追従できる条件を設定する。又応答電位の究極的な再現精度を求め、直接電位差測定によるナトリウム及びカリウムイオンの微量定量分析の可能性を探る。
- 2) NAS 11-18電極の銀イオンに対する特異な感応性を利用して、ハロゲンなどの電位差滴定の終点検出の可能性を検討する。
- 3) 多価陽イオンに対する応答性についてはほとんど研究が行われておらず、未解決の問題が多いので、その実態を知るとともに、もし応答性がある場合、何らかの形で分析化学的応用の途がないかを考究する。

すなわち、1)については0.0005 pH (± 0.05 mV)の最小読み取り精度を有するベックマン超精密電位差計を使用し、ナトリウムイオン選択性及び1価陽イオン選択性電極によってそれぞれ $10^{-3} \sim 10^{-4}$ M範囲のナトリウム及びカリウムイオン濃度を直接電位差測定法で求め、標準偏差 $\sigma = 0.002$ (p[Cation]) が得られることを実証した。又2)については、NAS 11-18電極がナトリウムイオンより銀イオンにはるかに強く応答することが知られており優れた銀イオン選択性電極ともなり得ることから、これを銀滴定の終点指示電極に応用したところ、通常の銀電極への応答とは異なる興味ある応答曲線を与え、これを用いてハロゲン及びシアニドイオンの精密微量滴定が可能となった。3)については、陽イオン選択性ガラス電極の多価陽イオンに対する応答がごく一部のイオンについては観察されているが明細なものではないため改めて総合的に調査研究を行ったところ、NAS 11-18電極がほとんどの多価陽イオンに対し、定常状態では応答電位を示さないにもかかわらず、濃度の急激な変化に対してはいずれも過渡的な応答電位を発現することを発見するとともに、得られた現象を多価金属イオンの滴定終点の検出手段に応用できることを知った。陽イオン選択性ガラス電極の応答特性に関する研究では、従来から測定イオン液に対する定常状態での電極の平衡電位についての議論に偏っており、測定イオン濃度の変化に対する電極電位の応答挙動のような動的特性についてはほとんど検討がなされていない。この電極の多価金属イオンに対する過渡応答は興味ある現象であり、一方NAS 27-4電極がほとんどこの種の過渡応答を示さないことと合わせて、その理論的解釈について若干の新しい知見を得ることができた。

以上の研究調査によって設定できた定量条件の幾つかを利用し、これにフラスコ燃焼法を併用して有機微量定量分析への応用を試みた。

以下、これらについて詳述する。

第2章 陽イオン選択性ガラス電極の電位発生機構と選択特性

本章では第3章以下の記述に用いられる陽イオン選択性ガラス電極の応答理論を Eisenman の説を中心に
にして略述する。

陽イオン選択性ガラス電極は、pH ガラス電極が水素イオンに特に高い選択性を示すのに対し、アルカリ
イオンにも選択性が広がるだけで、動作原理から言えば両者は同一の種類に属するものである。従って、
陽イオン選択性ガラス電極の応答理論と pH ガラス電極のそれとは本質的には同じである。

pH ガラス電極は溶液中の水素イオン活量に応答するものであり、その電極電位は次の Nernst 式で表
される。

$$E = \text{const} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \quad \dots\dots\dots (2.1)$$

ここで、Eは電極電位、Rはガス定数、Tは絶対
温度、Fはファラデー定数、 a_{H^+} は水素イオン
活量である。式(2.1)は電極電位 E と水素イ
オン活量の逆数の対数すなわち pH との関係が
Nernst こう配 $2.303 RT/F$ を持つ直線となるこ
とを示している。しかし、実際には Fig. 2-1 に示
されるように、pH が高くなるにつれ電位は Nernst
こう配からはずれ、次第に pH に無関係に一定電
位を示すようになる。この現象が“アルカリ誤差”¹⁵⁾
と呼ばれるものでアルカリ性を保つために加えた
陽イオンの種類や温度によって変化する。

このアルカリ誤差原因については、溶液中のアル
カリ金属イオンとガラス電極膜表面に存在する
けい酸ゲル層中の水素イオンとのイオン交換によ
るものであることが Schilar¹⁶⁾ や Horovitz^{17), 18)} ら
によって早くから示唆されていた。 Nicolsky²⁾
はこのイオン交換説を熱力学的な立場から考察し、
次式で表されるガラス電極の界面電位 E を導いた。

$$E = \text{const} + \frac{RT}{F} \ln (a_{H^+} + K a_{M^+}) \quad \dots\dots\dots (2.2)$$

ここで、 a_{M^+} は溶液中のアルカリ金属イオンの活量であり、Kは

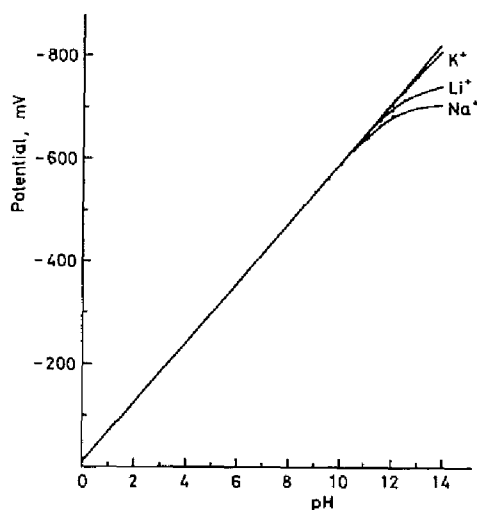
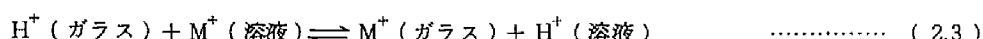


Fig. 2-1 “Alkaline error” of pH glass electrode
(Corning 015)¹⁾



の置換平衡におけるイオン交換平衡定数で、次式で示されるものである。

$$K = \frac{a_{M^+}^g \cdot a_{H^+}^s}{a_{M^+}^s \cdot a_{H^+}^g} \quad \dots\dots\dots (2.4)$$

ここで、 $a_{H^+}^g$ 、 $a_{M^+}^g$ はそれぞれガラス膜ゲル層中の水素及びアルカリ金属イオン活量である。

1957年 Eisenman⁶⁾らは $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 系のガラスについて、その組成比を系統的に変えて電極膜を作成し、一方、2種の1価陽イオン I^+ 、 J^+ を選んで溶液中の一方のイオンの活量を一定に保ったまま他方のイオンの活量を変化させ、それぞれの電極膜電位 E を測定すると、 E と a_i 、 a_j との関係は

$$E = \text{const} + \frac{RT}{F} \ln \left[a_i^{1/n} + (K_{ij}^{Pot} a_j)^{1/n} \right]^n \quad \dots\dots\dots (2.5)$$

に従うことを明らかにした。ここで、 K_{ij}^{Pot} 、 n はガラスと溶液中の1価陽イオン I^+ 、 J^+ との組み合わせで決まる経験的定数である。ただし、 n は水素イオンと他の1価陽イオンとの組み合わせではほぼ1となる。又、 SiO_2 を50%に保ったまま Na_2O と Al_2O_3 との組成比を変えたときのガラス膜の水素イオンに対するアルカリ金属イオンの選択係数 K_{Hj}^{Pot} を測定し、アルミニウム含量との関係を求めた¹⁹⁾。その結果は Fig. 2-2 で示されるように、アルミ

ニウムを含まないときには K_{Hj}^{Pot} は 10^{-10} 以下となり水素イオンに優れた応答性を示すが、アルミニウムの少量の添加によってガラス膜は急激にアルカリ金属イオンにตอบสนองするようになり、8%前後ではどのアルカリ金属イオンにも同程度の応答性を有するようになる。アルミニウムの含量を更に増加してゆくと K_{HNa}^{Pot} の値はそれほど変化しないが K_{HCS}^{Pot} 、 K_{HRb}^{Pot} や K_{HK}^{Pot} の値は逆に低下してゆきこれらイオンに対するナトリウムイオンの選択性は相対的に増加してゆくことが明らかとなった。Eisenman は更に、ガラス膜のカリウムイオンに対する他の1価陽イオンの選択係数 K_{Ki}^{Pot} の実測

値を K_{KNa}^{Pot} の大きさごとにプロットした図を作成し、これによってある組成のガラスの K_{KNa}^{Pot} の値さえ分かればそのガラスにおける他の任意の1価陽イオンの組み合わせからなる K_{ij}^{Pot} のすべての値を知ることができることを示し、又、この K_{KNa}^{Pot} の値はNAS系ガラスの場合 Na^+/Al^{3+} のモル組成比によって支配されることを発見した。この関係は Fig. 2-3 で表されるように、 Na^+/Al^{3+} 比が十分小さいところで

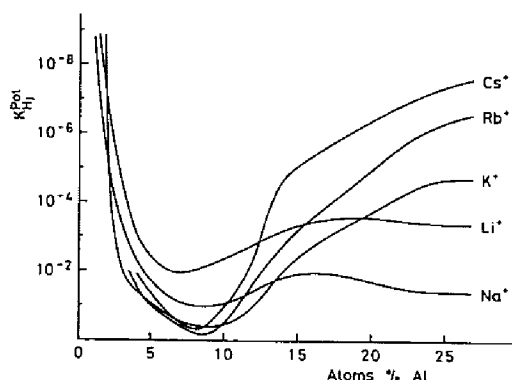


Fig. 2-2 Selectivity of glass electrodes to H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , and Cs^+ as function of aluminum content¹⁾

The abscissa represents atomic per cent Al in glasses of composition $(Na_2O)_{25-x} (Al_2O_3)_x (SiO_2)_{50}$.

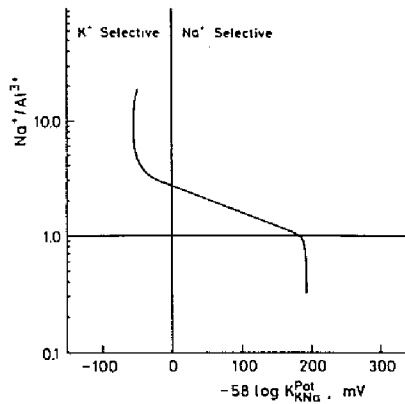


Fig. 2-3 Dependence of Na^+/K^+ selectivity on $\text{Na}^+/\text{Al}^{3+}$ ratio in glasses of composition $(\text{Na}_2\text{O})_{25-x}(\text{Al}_2\text{O}_3)_x(\text{SiO}_2)_{50}^{(1)}$
The vertical line separates K^+ -selective from Na^+ -selective compositions.

は一定のナトリウムイオン選択性を示すが、 $\text{Na}^+/\text{Al}^{3+}$ が1より大きくなるとガラス膜は、

$$\log K_{\text{KNa}}^{\text{Pot}} = 7.42 \log \frac{\text{Na}^+}{\text{Al}^{3+}} - 3.2 \quad \dots\dots\dots (2.6)$$

の直線関係を保ちながらカリウムイオン選択性の方向へ移行してゆき、 $\text{Na}^+/\text{Al}^{3+}$ 比がある程度以上大きくなると一定のカリウムイオン選択性を示すようになる。

その後 Eisenman^{1)~3) 20)}らは2つの溶液がガラス膜を介して接触しているとき、ガラス膜電位はそれぞれの溶液とガラス膜との間の2つの界面電位及びガラス膜内部の拡散電位の総和

$$V_o = V_s' + V_D + V_s'' \quad \dots\dots\dots (2.7)$$

総括電位 溶液(′)側界面電位 拡散電位 溶液(″)側界面電位

で表されるとし、次のような理論式を誘導した。

まず、界面電位 V_s' , V_s'' はイオン i, j を含む溶液相とガラス相の電気化学ポテンシャルが相等しいという条件から次の式(2.8), (2.9)で与えられる。

$$V_s' = \text{const} + \frac{nRT}{F} \ln [a_i'^{1/n} + (K a_j')^{1/n}] \quad \dots\dots\dots (2.8)$$

$$V_s'' = -\text{const} - \frac{nRT}{F} \ln [a_i''^{1/n} + (K a_j'')^{1/n}] \quad \dots\dots\dots (2.9)$$

ここで、 a' 及び a'' は溶液(′)と溶液(″)におけるそれぞれのイオン活量であり、 K は式(2.4)で表されるイオン交換平衡定数である。又、 n はガラス膜のゲル層中におけるイオン濃度を活量に換算する係数で膜の性質のみに依存する定数であり、式(2.5)中の経験的定数 n に対応するものである。

一方、ゼロ電流下における拡散電位 V_D に関しては、Nernst-Planck のフラックス式の類似式から、

$$V_D = -\frac{nRT}{F} \ln \left[\frac{a_i'^{1/n} + (Ka_j')^{1/n}}{a_i''^{1/n} + (Ka_j'')^{1/n}} \cdot \frac{a_i''^{1/n} + (u_j/u_i)(Ka_j'')^{1/n}}{a_i'^{1/n} + (u_j/u_i)(Ka_j')^{1/n}} \right] \quad (2.10)$$

が導かれる。ここで、 u_i 、 u_j はそれぞれガラス膜内のイオンの易動度である。式(2.8)、(2.9)、(2.10)を式(2.7)に加えると、

$$V_o = \text{const} + \frac{nRT}{F} \ln \left[\frac{a_i'^{1/n} + (u_j/u_i)(Ka_j')^{1/n}}{a_i''^{1/n} + (u_j/u_i)(Ka_j'')^{1/n}} \right] \quad (2.11)$$

となる。

溶液(′)を電極膜の内側溶液とするとその濃度は一定であるから、ガラス膜電位は結局

$$V_o = \text{const} + \frac{nRT}{F} \ln \left[a_i'^{1/n} + (u_j/u_i)(Ka_j')^{1/n} \right] \quad (2.12)$$

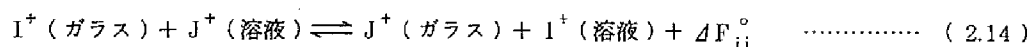
の形で表される。ここで式(2.12)と式(2.5)を比較すれば、

$$K_{ij}^{\text{Pot}} = \left(\frac{u_j}{u_i} \right)^n \cdot K \quad (2.13)$$

となることが分かり、これが陽イオン選択性ガラス電極の選択係数と呼ばれるものである。

現在のところ、式(2.12)が陽イオン選択性ガラス電極の一般的な電位式として認識されているものがあるが、この外にも pH ガラス電極のアルカリ誤差機構を対象としたものでは松下²¹⁾、Lengyel^{22) 23)}、Landqvist²⁴⁾らの界面電位説に基づく理論式や永沢²⁵⁾らの拡散電位説に基づく理論式が提出されている。又、ガラス電極電位が式(2.12)には単純に従わないものも観察されており、このため最近ではガラス膜の固体論を基礎にして電極電位式を導いた Buck^{26) 27)}の報告なども見られる。

陽イオン選択性ガラス電極のイオン選択特性は式(2.13)から分かるようにイオン交換平衡定数とガラス膜内易動度の比との積によって決められるが、Eisenmanはこのイオン選択特性についてガラス膜の構造論的立場から次のような考察を加えた。溶液とガラス膜との間のイオン交換平衡をGibbsの自由エネルギー変化を考慮に入れて書き表すと、



となる。ここで、 ΔF_{ij}° は反応の標準自由エネルギーで、

$$\Delta F_{ij}^\circ = -RT \ln K \quad (2.15)$$

の関係によって式(2.12)のイオン交換平衡定数 K_{ij} の値を決める。すなわち、 ΔF_{ij}° の大きさによって電極の選択特性が支配されることが分かる。この ΔF_{ij}° を溶液とガラスとにおけるイオンの相互作用の点から見ると、次のように書くことができる。

$$\Delta F_{ij}^\circ = (\bar{F}_i^{+h} - \bar{F}_j^{+h}) + (\bar{F}_j^{+g} - \bar{F}_i^{+g}) \quad (2.16)$$

ここで、 \bar{F}^h はイオンの水和の部分モル自由エネルギー、 \bar{F}^g はイオンとガラスの相互作用の部分モル自由エネルギーを表す。 \bar{F}^h は各々のイオン種について既に実測されているが、 \bar{F}^g はガラスの化学構造に依存している。そこで Eisenman は、アルカリけい酸ガラスの交換基 SiO^- とアルミノけい酸ガラスの交換基 AlOSi^- をそれぞれ H_3SiO_4^- 及び H_4AlO_4^- の原形で置き換えられると仮定し、これらのモノマーイオンと 1 価陽イオン間のそれぞれの静電エネルギーを算出した。そして得られた値を用いて ΔF_{ij}^0 を計算した結果から、 SiO^- 基はアルカリイオンよりも水素イオンを取り込みやすく、逆に AlOSi^- 基はアルカリイオンのほうを取り込みやすいことを明らかにした。又、これらの交換基の 1 価陽イオンに対する親和力を交換基の陰イオン性電界強度の関数として表すために SiO^- 基及び AlOSi^- 基の有効イオン半径を求め、それぞれ $0.9 \pm 0.2 \text{ \AA}$ 及び $1.95 \pm 0.15 \text{ \AA}$ の値を得た。従って、水素イオンに対して親和力の大きい SiO^- 基のほうがアルカリイオンに対して親和力の大きい AlOSi^- 基よりも陰イオン性電界強度が大きいことが分かる。このことは次の原子モデルからも理解される。

アルカリけい酸ガラスは Fig. 2-4 (a) のように 1 個のけい素原子に 4 個の酸素原子を共有している SiO_4 の四面体を単位とする網目構造をとるが、所々に 1 個のけい素原子としか結合していない非架橋酸素が負電荷を持って露出している。この酸素原子にはガラス状態でアルカリ金属イオンが取り込まれ、電氣的に中和されている。一方、アルミノけい酸ガラスでは Fig. 2-4 (b) に見られるように、3 価のアルミニウム原子がけい素原子と同じように四面体構造を形成している。ここでは

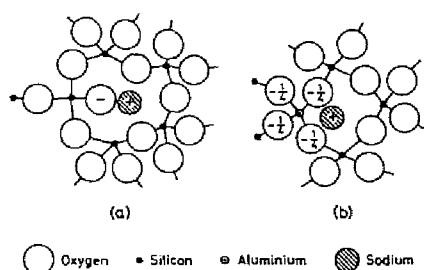


Fig. 2-4 Schematic two-dimensional representations of atomic structure of soda glass (a) and aluminosilicate glass (b)²⁾

結合原子価の不足分の負電荷は四面体を構成している周りの 4 個の酸素原子全体に分散しており、このため電荷の集中性が著しく弱まり、Fig. 2-4 (a) のアルカリけい酸ガラスに比べアルカリ金属イオンとの親和力は小さくなっている。

今、これらガラスを水に浸漬すると、アルカリけい酸ガラスでは SiO^- 基の有効イオン半径が小さく陰イオン性電界強度が大きいため、ガラス膜内のアルカリ金属イオンよりも裸のイオン半径の小さい溶液中の水素イオンのほうをはるかに取り込みやすく、従って、水和エネルギーがかなり大きいにもかかわらず水素イオンはガラス膜内のアルカリ金属イオンと置き換わる結果ガラス膜表面層は水素でイオン交換され、水素イオンに応答するようになる。これに対し、アルミノけい酸ガラスでは AlOSi^- 基の陰イオン性電界強度が小さいため水和エネルギーの大きい水素イオンは溶液中に存在するほうが安定であり、このためアルカリ金属イオンはガラス膜内に留まったままでガラス膜はアルカリ金属イオンに選択性を示す。アルカリ金属をナトリウムとした場合、Fig. 2-2 で示した $\text{Na}^+/\text{Al}^{3+}$ のモル組成比によって左右される $K_{\text{NaK}}^{\text{Pot}}$ の値はガラスの構造論から見ればこの AlOSi^- 基の陰イオン性電界強度の有効な大きさに支配されることになる。すなわち、 $\text{Na}^+/\text{Al}^{3+}$ が 1 以下の範囲では AlOSi^- 基はナトリウムイオンの数しかできず、

過剰のアルミニウムは網目構造からはずれ酸化物のような形でガラス内に分散するものと考えられる。従って、その電界強度の大きさは変化しないからガラス膜はナトリウムイオンに対して一定の選択性しか示さない。しかし、 $\text{Na}^+/\text{Al}^{3+}$ が1以上になると AlOSi^- 基に結合する以外のナトリウムイオンがガラス膜内に次第に増加し、これが AlOSi^- 基に対するしゃへい効果を示す結果その有効電界強度が低下する。有効電界強度の低下はナトリウムイオンよりイオン半径の大きいカリウムイオンへの膜内安定性を増加し、電極は次第にカリウムイオン選択性の方向へ移っていく。

次に、実際のガラスの交換基半径の実測値はこれまでに得られていないために、交換基と1価陽イオン間の静電引力に基づいて理論的に算出される標準自由エネルギー ΔF_{ij}^0 を Fig. 2-5 に示すように、ガラス交換基半径 r^- の関数で表した。

Fig. 2-5 において各曲線の交点を通る垂線によって区切られる領域 I ~ XI からイオン間の選択序列を知ることができるが、これによって5種のアリカリ金属イオン間の選択序列の組み合わせを求めると次の11通りのみとなることが判明した。(可能な組み合わせの数は $5! = 120$)

- I $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Na} > \text{Li}$
- II $\text{Cs} > \text{K} > \text{Rb} > \text{Na} > \text{Li}$
- III $\text{K} > \text{Cs} > \text{Rb} > \text{Na} > \text{Li}$
- IV $\text{K} > \text{Rb} > \text{Cs} > \text{Na} > \text{Li}$
- V $\text{K} > \text{Rb} > \text{Na} > \text{Cs} > \text{Li}$
- VI $\text{K} > \text{Na} > \text{Rb} > \text{Cs} > \text{Li}$
- VII $\text{Na} > \text{K} > \text{Rb} > \text{Cs} > \text{Li}$
- VIII $\text{Na} > \text{K} > \text{Rb} > \text{Li} > \text{Cs}$
- IX $\text{Na} > \text{K} > \text{Li} > \text{Rb} > \text{Cs}$
- X $\text{Na} > \text{Li} > \text{K} > \text{Rb} > \text{Cs}$
- XI $\text{Li} > \text{Na} > \text{K} > \text{Rb} > \text{Cs}$

これらの選択序列は実験的にもほぼ確認されている。

Eisenman は更に、交換基が水和されている場合についても検討を行ったが、その結果は水和の程度が増しても選択序列には影響せず、選択係数の大きさのみが減少することが明らかにされた。

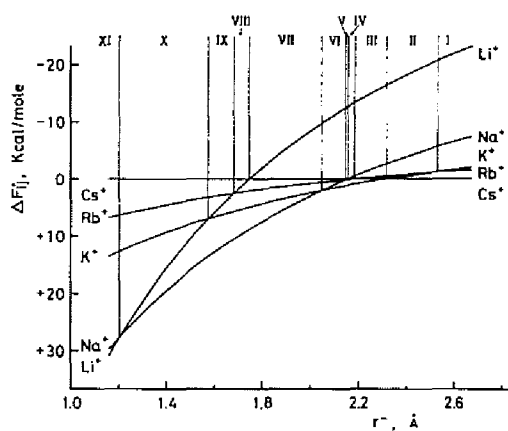


Fig. 2-5 ΔF_{ij}^0 selectivities plotted as function of r^{-3})

第3章 陽イオン選択性電極によるナトリウム及びカリウムイオンの直接精密電位差測定

イオン選択性電極を用い、試料イオン溶液の起電力を測定して直接その濃度を求めることは、電極電位が測定液のイオン強度や温度の影響を受けること、通常の pH メーターでは読み取り精度が十分でないことや、メーター指針を標準溶液で目盛に正確に合わせても実際の試料溶液を連続的に計測する間に多少のドリフトがあり得ることなどの問題点があるため、従来あまり精密な定量には利用されていない。しかし、ナトリウムやカリウムなどアルカリ金属イオンの定量法としては外に簡単で正確な方法がなく、イオン電極法による精密定量ができれば甚だ便利である。そこで、電位差計による起電力の一般的な測定条件について検討を加えた後、市販のナトリウムイオン選択性電極及び1価陽イオン選択性電極を用い、高感度電位差計によってそれぞれ微量のナトリウム及びカリウムイオン活量の精密測定を試みた。

K_{NaH}^{Pot} が比較的大きく、 K_{NaK}^{Pot} の小さい Corning NAS 11-18 電極はナトリウムイオン選択性電極の最も標準的なものであり、多方面で実用に供されている。しかしながら、この電極は pH ガラス電極に比べ応答速度がやや遅く、外部からの電界の影響を受けやすいなどの障害があった。このため最近になって、ガラス組成比は公表されていないが、多分 NAS 11-18 に近似のものとされ、かつ応答速度の改善された電極が Orion 社から開発された。この新しい電極 Orion 94-11A は微量定量のような電極電位の読み取り精度の高い分析を能率的に処理するには特に好都合と思われる。

一方、カリウムイオンに対して最も大きな選択性を示す Coming NAS 27-4 ガラスは1価陽イオン選択性電極の素材として代表的なものであり、そのガラス組成は SiO_2 67 mol %、 Na_2O 27 mol %、 Al_2O_3 3 mol % の外に ZnO 3 mol % が加わったもので、ナトリウムイオン選択性電極よりガラス表面の水和層が深部にまで達しており、カリウムのイオン交換平衡が容易であるため応答速度が大きく、電極電位も安定であると言われている。

本章では Orion 社の迅速応答性ナトリウムイオン選択性電極及び Corning 社の1価陽イオン選択性 NAS 27-4 電極の動作特性について検討を行い、電極電位の応答速度、Nernst 応答の直線域、再現性などの実態から微量分析に適した濃度 $10^{-3} \sim 10^{-4} M$ 領域における測定条件を設定したことについて述べる。

3.1 電位差測定の際の問題点

3.1.1 電位差計読み取り誤差と濃度誤差関数

陽イオン選択性電極の Nernst 応答の直線域における電極電位 E は測定液の金属イオン活量を a_M^+ とすれば次式で表される。

$$E = \text{const} + \frac{RT}{F} \ln a_M^+ \quad \dots\dots\dots (3.1)$$

変形すると、

$$\ln a_{M^+} = (E - \text{const}) \frac{F}{RT} \quad \dots\dots\dots (3.2)$$

これから相対濃度誤差 da_{M^+}/a_{M^+} と電位差計の読み取り誤差 dE との関係を導くため E について微分すると、

$$\frac{1}{a_{M^+}} \cdot \frac{da_{M^+}}{dE} = \frac{F}{RT} \quad \dots\dots\dots (3.3)$$

式(3.3)より、誤差関数 $(da_{M^+}/a_{M^+})/dE$ は一定値となり、比色計の読み取り誤差の理論として知られる Twyman-Lothian の法則とは相違して、一定温度においては電位差計の読み取り誤差は金属イオン濃度に関係なく同じ相対濃度誤差を与えることになる。このことは Nernst 応答範囲のいかなる濃度で測定しても定量精度が同じであることを意味するが、電極電位の応答速度を考慮に入れば測定イオン濃度はなるべく高いところのほうが電位が早く安定する点で好ましい。

3.1.2 総括イオン強度の変化によるイオン活量の変動

測定液の目的イオン濃度及びこれと共存するイオン濃度の変化は総括イオン強度を変化させ、同時に目的イオンの活量を変化させる。

イオン強度 μ と活量係数 γ_i との間には、比較的希薄な溶液に対し Debye-Hückel によって導かれた次の近似式が成立する。

$$\ln \gamma_i = - \frac{AZ_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + Ba\sqrt{\mu}} \quad \dots\dots\dots (3.4)$$

係数 A , B は溶液の種類と温度との関数で、25°C の水溶液ではそれぞれ $1.1642 (\text{mol}^{-1/2}, \ell^{1/2})$, $0.3286 \times 10^8 (\text{cm}^{-1}, \text{mol}^{-1/2}, \ell^{1/2})$ の値をとり、 Z_i はイオンの電荷、 a は水和イオンの有効直径を表す。

式(3.4)を μ について微分すると、

$$\frac{1}{\gamma_i} \frac{d\gamma_i}{d\mu} = - \frac{AZ_i^2}{2\sqrt{\mu}(1 + Ba\sqrt{\mu})^2} \quad \dots\dots\dots (3.5)$$

となる。これから、 a , $d\mu$, $d\gamma_i/\gamma_i$ の値が決まれば μ の値を求めることができる。ナトリウムの水和イオンの有効直径は 3.5 \AA 、カリウムでは 3 \AA とほぼ同程度であるから、 a の値を 3.5 \AA とし、測定イオン濃度 ($0 \sim \text{max}$) の変化に伴う総括イオン強度の変化 $d\mu$ 及び活量係数の許容変化率 $d\gamma_i/\gamma_i$ を Table 3-1 に掲げる値に規制したとき、測定液のイオン強度をどの位にしておくべきかを著者は式(3.5)から求めた。

一般的に、総括イオン強度が大きいほど測定イオン濃度の変動による活量係数の変化は小さくなるが、塩類濃度をあまり高くすることは測定するイオンの活量を不必要に下げて計測することになり、好ましく

Table 3-1 Appropriate ionic strength necessary in test solution for tolerable % changes of activity coefficient, 0.3% and 0.5%

	Change of ionic strength derived from max. conc. of test solution, $d\mu$	Necessary ionic strength, μ
I	0.001 (M)	0.02 (M)
	0.002 "	0.06 "
	0.005 "	0.19 "
	0.010 "	0.41 "
II	0.001 "	0.01 "
	0.002 "	0.03 "
	0.005 "	0.10 "
	0.010 "	0.23 "

I: $d\gamma/\gamma = 0.3\%$; II: $d\gamma/\gamma = 0.5\%$

ない。ナトリウムやカリウム量数mgの微量定量においては測定液量の関係から計測は通常 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ M 濃度の範囲で行うのが便利であるが、この範囲ではナトリウム又はカリウムイオン濃度のみの変化によるイオン強度の変化は最大 0.001 M であり、測定対象以外のイオン強度の変化をこれと同程度とした場合、総括イオン強度の変化は 0.002 M となる。従って、活量係数の変化を 0.3 % 以下に抑えるためには、Table 3-1 からイオン強度 0.06 M を必要とすることが分かる。

3.1.3 温度変化による Nernst こう配の変動

測定液の温度変化による金属イオン濃度の変化、すなわち dT/T と da_{M^+}/a_{M^+} の関係を導くため、電極の内部溶液の金属イオン活量 a_{M^+}' を考慮に入れて式 (3.1) を書き改めると、

$$E = \text{const} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{M^+}}{a_{M^+}'} \quad \dots\dots\dots (3.6)$$

式 (3.6) を T について微分すると、

$$\frac{dE}{dT} = \frac{R}{F} \ln \frac{a_{M^+}}{a_{M^+}'} \quad \dots\dots\dots (3.7)$$

式 (3.7) を式 (3.3) に代入すると、

$$\frac{dT}{T} = \frac{1}{\ln(a_{M^+}/a_{M^+}')} \cdot \frac{da_{M^+}}{a_{M^+}} = \frac{1}{2.303 \log(a_{M^+}/a_{M^+}')} \cdot \frac{da_{M^+}}{a_{M^+}} \quad \dots\dots\dots (3.8)$$

電極の内部には通常 10^{-1} M の金属イオン溶液が使用されているから $a_M^{+'} = 10^{-1}$ とし、金属イオンのそれぞれの計測濃度において、測定値の相対誤差を 0.3 % 又は 0.5 % 以下に抑えるために必要な測定液の温度変化の許容率を式 (3.8) から算出し、これを常温付近の温度に換算して Table 3-2 に示した。

Table 3-2 Temperature change allowed for tolerable % errors of concentration, 0.3% and 0.5%, during measurement of electrode potential at room temperature

Conc. of test component, a_M^{+}		Allowance of temperature change, dT
I	10^{-2} (M)	0.38 ($^{\circ}$ C)
	10^{-3} "	0.19 "
	10^{-4} "	0.13 "
	10^{-5} "	0.10 "
II	10^{-2} "	0.64 "
	10^{-3} "	0.32 "
	10^{-4} "	0.21 "
	10^{-5} "	0.16 "

I: $da_M^{+}/a_M^{+} = 0.3\%$; II: $da_M^{+}/a_M^{+} = 0.5\%$

これから、 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ M の範囲においては測定値の相対誤差を 0.3 % 程度に抑えるためには温度変化は約 $\pm 0.15^{\circ}\text{C}$ 以内としなければならないことになる。従って、微量分析においてはこの程度の精度の恒温室又は恒温水そうを用い、一連の分析をなるべく短時間内に終了することが望ましい。

3.2 Orion 94-11A 電極によるナトリウムイオンの微量定量

3.2.1 定量操作法

ナトリウムイオンを含む水溶性試料を、最終濃度が $10^{-3} \sim 10^{-4}$ M となるようにピペットで正確に 100 ml 容量のメスフラスコに量り取り、pH 8.8、イオン強度 0.2 M のトリス緩衝液 10 ml を正確に加えた後水で標線まで満たす。一方、指示電極及び参照電極の先端を 10^{-4} M の塩化ナトリウムを含むトリス緩衝液で洗った後ティッシュペーパーで軽くふき取る。試料液を 100 ml のビーカーに移し、これに電極を浸し、ビーカーを揺り動かして試料液を電極に良くなじませ、5 分後電極電位を読み取る。別に、同様の操作により塩化ナトリウム標準溶液を用いて作成した測定電位対対数濃度の検量線から試料中のナトリウムの量を求める。

3.2.2 定量条件の検討

A) ナトリウムイオン濃度と Nernst 応答 ナトリウムイオン濃度と応答電位の関係を調べるため、塩化ナトリウムの $10^{-1} \sim 10^{-5}$ M 範囲の水溶液をトリス緩衝液を用いて pH 9 に調整して電極電位を測定した。その結果を Fig. 3-1 に示す。

Fig. 3-1において、黒丸は濃度と電位から得られたプロットを示し、実線はそれらをつづったものである。又白丸のプロットは黒丸におけるナトリウムイオン濃度を Debye-Hückel の式に従って活量に換算したものであり、破線は測定時の液温における Nernst こう配 (58.3 mV / pNa, 21.5°C) を高濃度域の白丸に最近似させて引いたものである。これによると、この電極は pH 9 において 10^{-4} M 付近までは Nernst こう配に従うが、これ以下の濃度では若干ずれてくることが認められる。これは水素イオンへの重複応答が現われはじめたためと考えられる。

B) 選択係数の測定 イオン選択性電極が 1 価の目的イオン I^+ 以外のイオン J^+ に応答する強さは式 (2.12) 及び式 (2.13) より、

$$E = \text{const} + \frac{RT}{F} \ln (a_i + K_{ij}^{\text{Pot}} a_j) \quad \dots\dots\dots (3.9)$$

のように表される。

選択係数 K_{ij}^{Pot} を求めるためには式 (3.9) において、 I^+ 又は J^+ のみを含む同一濃度溶液の電極電位をそれぞれ測定し、その差から求めるのが通常である。

$$E_i - E_j = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_i}{K_{ij}^{\text{Pot}} a_j} = - \frac{RT}{F} \ln K_{ij}^{\text{Pot}} \quad \dots\dots\dots (3.10)$$

ここで、 E_i 、 E_j はそれぞれ I^+ 、 J^+ のみを含む溶液の電極電位である。

しかし、実際には著しく応答性の弱いイオンのみを含む溶液からは正しい電位が得られにくいことがあり^{28) 29)}、又、混合溶液中で測定した値のほうが相互作用の実際の状況を良く反映して信頼性が高いと思われる。

すなわち、式 (3.9) において $a_j = 0$ の溶液を作り、その時の電極電位を式 (3.11) のように E' とすると

$$E' = \text{const} + \frac{RT}{F} \ln a_i' \quad \dots\dots\dots (3.11)$$

式 (3.9) と式 (3.11) から次式により、 K_{ij}^{Pot} が求められる。

$$K_{ij}^{\text{Pot}} = \frac{\left\{ \exp \frac{(E - E') F}{RT} \right\} a_i' - a_i}{a_j} \quad \dots\dots\dots (3.12)$$

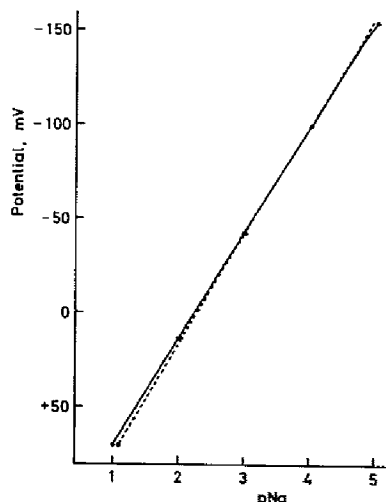


Fig. 3-1 Electrode potentials of Na^+ -selective glass electrode (Orion 94-11A) vs. Na^+ concentrations (solid circle) and calculated activities (open circle)

The measurements were carried out with NaCl solutions at pH 9, 21.5°C.

そこで、ナトリウムイオンのみを含む溶液及びこれと同濃度のナトリウムイオンに水素、リチウム、カリウム、アンモニウム各イオンを同時に含む混合溶液を調製し、電極を浸し、電位読み取りのための待ち時間を30分として電極電位を測定した。モル濃度を活量係数によって活量に換算し、式(3.12)に従って求めた選択係数をTable 3-3に示す。

Table 3-3 Selectivity constants of H^+ , Li^+ , K^+ , and NH_4^+ to Na^+ using Orion 94-11A electrode

Conc. of cation (M)	Selectivity constant
$Na^+ = 10^{-1}$ $H^+ = 10^{-2}$	$K_{NaH}^{Pot} = 13$
$Na^+ = 10^{-3}$ $Li^+ = 10^{-1}$	$K_{NaLi}^{Pot} = 4.7 \times 10^{-3}$
$Na^+ = 10^{-3}$ $K^+ = 10^{-1}$	$K_{NaK}^{Pot} = 1.4 \times 10^{-3}$
$Na^+ = 10^{-5}$ $NH_4^+ = 10^{-1}$	$K_{NaNH_4}^{Pot} = 1.1 \times 10^{-4}$

これによると、水素イオンはナトリウムイオンに対し約10倍強く応答し、水素イオンの影響を0.1%以下に抑えるためにはナトリウムイオン濃度のpNa値より4単位以上高いpH値で測定しなければならないことが判明した。又カリウム及びアンモニウムイオンの選択係数はそれぞれ 10^{-3} 、 10^{-4} 程度であり、試料溶液中これらイオンがナトリウムイオン濃度を超えなければほとんど影響を与えないことも分かった。なお、Table 3-3の選択係数から判断すると本章の実験に使用した新しいナトリウムイオン選択性ガラス電極Orion 94-11AはNAS 11-18のそれに比較的類似しており⁴⁾、ガラス組成が選択係数の主決定要因であるとすれば、この新しいナトリウムイオン選択性電極のガラス組成は公表されていないがNAS 11-18からさほど隔たった組成のものではないと推定される。

C) 電極電位の応答速度と再現性 イオン選択性電極を目的イオンを含む溶液に浸したとき、電極が前に置かれていた状態の履歴を早く解消して、短時間内に目的イオン濃度と電気化学的な平衡に達し安定電位を示すことは、電位の測定値の再現性を良くし、特に微量分析のように迅速な精密計測を必要とする場合には重要な要素である。しかし、電極の応答速度^{30) 31)}に関してはこれまであまり的確な評価法に基づいた報告がなされていない。

最近、電位差滴定の電位プロットを直線化するために使用されるGran's plot用紙を用い、これに若干の修正を加えた新しい経験的な応答速度の評価法³²⁾が提案された。このGran's plot用紙は縦軸に $\text{Antilog} \{ E / (RT/F) \}$ 目盛で電位E(mV)が、横軸には滴加量V(ml)が刻まれており、電位差滴定プロット曲線が当量点までとそれ以後とでそれぞれ直線化され、2直線の交点を当量点とできるものである。この用紙を用い横軸を時間軸に換え、かつ無限時間を一点に収れんさせるために1/1目盛としたところ、電極を測定

液に浸した後の時間 t と電極電位 E は図上で直線に近い関係が得られることが見いだされた。

本章の実験に使用した Orion 94-11A 電極を 10^{-2} M 塩化ナトリウム溶液に 15 分間浸しておいた後ティッシュペーパーで軽くふき取り、直ちに 10^{-3} M 塩化ナトリウム溶液に浸し、ビーカーを揺り動かして電極を溶液に良くなじませ、1 分後からの各時間における電位を読み取り、 RT/F を 58 mV として作図した。Fig. 3-2 にその結果を示す。

これによると、1 分以外の各プロットはかなり良い直線関係を示している。この直線のこう配の大きさが応答速度のパラメータであり、こう配の小さいほど応答速度が大きいことを表し、又、この図において $t = \infty$ に外そうした E_{∞} の値が平衡電位を表している。市販されている他の 2 種のナトリウムイオン選択性ガラス電極を、比較のため Fig. 3-2 と同じ条件で実験を行ったところ、Fig. 3-3 破線及び鎖線のようになった。ただし、ここではそれぞれの E_{∞} の読みを 1 点に集めるよう作図し応答速度の相互比較を容易にした。

これら 3 本の電極はそれぞれ応答速度にかなりの相違があるが、Fig. 3-3 の実線で示したように、Orion 94-11A 電極が比較的大きい応答速度を持っていることが量的に証明された。更に、異なった濃度における応答を知るために 94-11A 電極を用いて測定液の 10 倍高い濃度の溶液に 15 分間浸した後、電極を引き上げ水洗後直ちに $10^{-1} \sim 10^{-5}$ M の塩化ナトリウム溶液に浸して同様の実験を行い作図した。その結果を Fig. 3-4 に示す。

Fig. 3-4 においては $10^{-2} \sim 10^{-5}$ M の範囲で大体濃度の順位に速い応答性を示しているが、 10^{-1} M では逆に 10^{-4} M より悪くなっている。これは電極を測定液に浸す前に毎回水で洗浄を行っており、1 M での前処理と 10^{-1} M での測定の間には水の洗浄過程を入れると、ガラス電極表面の水和層におけるナトリウムイオンのイオン交換平衡が極端に変化し短時間に追従しにくくなるためではないかと思われる。このことは大なり小なり他の条件の測定においても

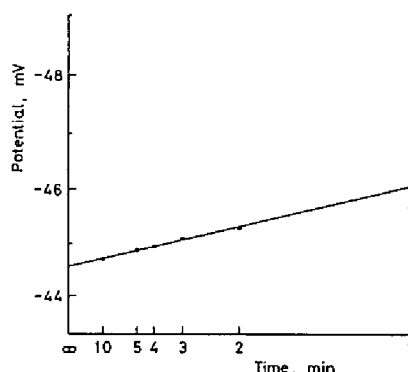


Fig. 3-2 Time response of Orion 94-11A electrode in 10^{-3} M NaCl solution

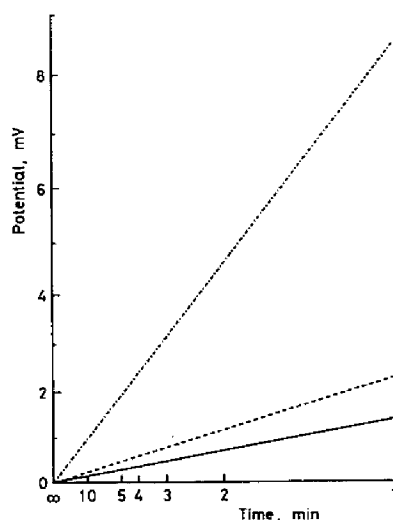


Fig. 3-3 Time response of Orion 94-11A electrode (—) vs. conventional Na^+ -selective glass electrodes (---, - · - ·) in 10^{-3} M NaCl solution

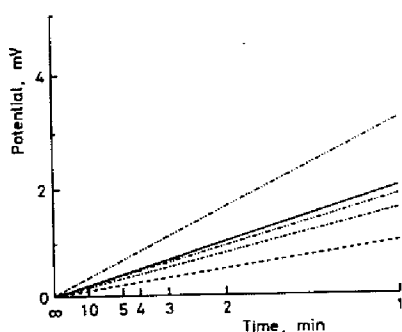


Fig. 3-4 Time response of Orion 94-11A electrode at various Na^+ concentrations
— pNa 1; --- pNa 2; -.- pNa 3;
... pNa 4; - - - pNa 5

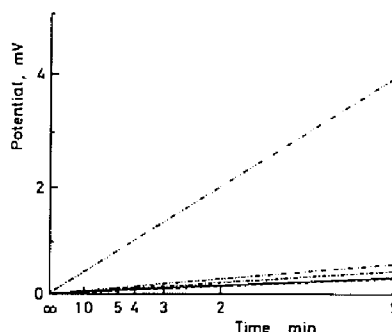


Fig. 3-5 Time response after washing electrode with water having same Na^+ concentrations as sample solutions
— pNa 1; --- pNa 2; -.- pNa 3;
... pNa 4; - - - pNa 5

起っているはずである。そこで著者は、水で洗浄を行う代わりに測定液と同濃度の塩化ナトリウム溶液で洗浄を行った。結果は Fig. 3-5 に示すように、 10^{-4} M までは電極の応答速度が著しく改善された。微量定量においては試料量及び測定液量の扱いやすさの点から、測定液のナトリウムイオン濃度は 10^{-3} ~ 10^{-4} M の範囲となるので、あらかじめ pH 8.8, イオン強度 0.06 M のトリス緩衝液を加えた 10^{-4} M 塩化ナトリウム溶液を用い、これを電極洗浄液とすれば Fig. 3-5 と同様又はこれに近い応答速度特性が得られる。

次に 10^{-3} ~ 10^{-4} M の範囲の応答電位の再現性を調べるため、 10^{-3} M と 10^{-4} M の塩化ナトリウム溶液を用いて 3.2.2 の定量操作に従って、それぞれの同一溶液を 10 回ずつ交互に繰り返し測定したところ、測定値のばらつきとしてそれぞれ標準偏差 $\sigma = 0.001$ (pNa) 及び $\sigma = 0.002$ (pNa) を得た。又、10 回の測定範囲内では電極電位のドリフトは観察されなかった。

又、この Orion 94-11A 電極はガラス感応膜部分がプラスチック円筒の下端に支持されており、円筒自身が静電シールドを施されているため、外部からの静電妨害がまったくなく、合織衣服その他の帯電物体の妨害を受けない。ガラス電極と超精密 pH メーター作動時の指針のわずかなふらつきが主として外部的な静電妨害であることを考えると、この電極の構造も測定精度に大きく寄与していると言い得る。

なお、測定液をかき混ぜた時磁気かき混ぜ機自身の発熱の影響を受けやすく、又、かき混ぜ速度が異なると電極電位がわずかに不安定となるので、高精度の計測には静止液中で測定するほうが良い結果が得られる。

D) 検量線 塩化ナトリウム標準溶液を用い、 10^{-3} ~ 10^{-4} M の範囲で濃度を変え 3.2.2 の定量操作に従って電極電位を計測し、これらのプロットから検量線を作成すると Fig. 3-6 の実線の結果が得られた。これによると、 10^{-3} M 溶液で電位差計のメーター指度を 3.0000 に合わせれば、pNa 計算値とメーター指示値は良く一致するが、それ以下の濃度では破線で示された Nernst 式配からわずかにずれてくることが認められる。しかし、高い精度の計測では検量線は極めて大きく図示しなければならないので

取り扱いに不便であり、直線化した計算式によって求めるほうが便利である。そこで、 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ M の全範囲を pNa の計算値と測定値について最小二乗法を用いて直線回帰し、回帰直線からのばらつきを求めると、不偏分散の平方根として 0.002 (pNa) が得られた。これをナトリウムイオンの濃度に対する相対誤差に換算すると 0.43 % となり、この回帰直線を検量線としてもかなりの精度で測定が可能である。もっと厳密には pNa 3.0 ~ 3.5 及び pNa 3.5 ~ 4.0 に分けて直線回帰し、それぞれを検量線として用いれば良い。

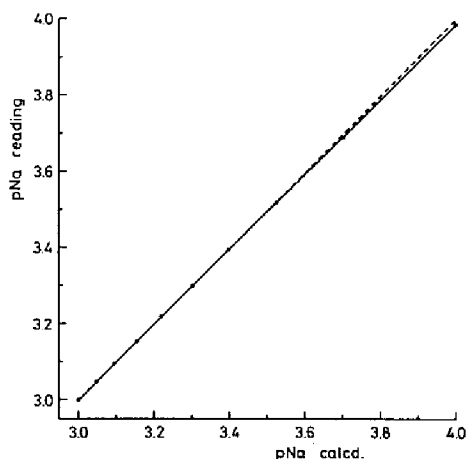


Fig. 3-6 Calibration curve for Na^+ concentration (Orion 94-11A)
--- Experimental curve; --- Nernstian slope

3.3 Corning NAS 27-4 電極によるカリウムイオンの微量定量

3.3.1 定量操作法

カリウムイオン濃度が $10^{-3} \sim 10^{-4}$ M の範囲に入るようにカリウムイオン数 mg を含む水溶性試料をビベットで正確に 100 ml のメスフラスコに量り取り、pH 8, イオン強度 0.6 M のトリス緩衝液 10 ml を加え、水で全量 100 ml とする。これを 100 ml の容量のビーカーに移し替え、指示電極と参照電極をそう入し、ビーカーを揺り動かして測定液を数秒間電極になじませてから、更に、正確に 10 分後その起電力を測定する。一方、あらかじめ塩化カリウム又はフタル酸水素カリウムで求めた検量線により、カリウムイオン濃度を求める。

3.3.2 定量条件の検討

A) カリウムイオン濃度と電位こう配 カリウムイオンの応答電位を縦軸に、カリウムイオン濃度の pK 値 ($= \text{p}[\text{K}^+]$) を横軸にとって描いた電位こう配を Fig. 3-7 に示す。

Fig. 3-7 において、1 価陽イオン選択性電極は 10^{-4} M 付近まではほぼ Nernst ough 配に従うが、 10^{-5} M ではかなりはずれてくることが認められた。

B) 選択係数の測定 本章の実験に使用した 1 価陽イオン選択性電極のカリウムイオンに対する水素、ナトリウム、アンモニウム各イオンの選択係数を求めるため、それぞれの 0.1 M 溶液の電位を測定し、式 (3.10) の簡便法により算出した。その結果を Table 3-4 に示す。

これから、カリウムイオン濃度の測定の際 pH 値がカリウムイオン濃度の pK 値より 3 単位以上大きければ良く、例えばカリウムイオン濃度を 10^{-4} M まで測定しようとするならば pH 7 以上とすれば良いことが推測できる。

又、本実験データから試料溶液に含まれるナトリウム、アンモニウム各イオン濃度の pNa , pNH_4 値はそれぞれカリウムイオン濃度の pK 値より2単位以上高くないと定量が妨害されることになる。

C) 電極電位の応答速度と再現性 塩化カリウムの $10^{-1} \sim 10^{-5} M$ までの水溶液を pH 8 に調整して、測定液に1時間電極を浸し、かき混ぜないで起電力の時間的経過を記録したものを Fig. 3-8 に示す。

$10^{-4} M$ 以上の濃度では5～10分でほぼ一定となり、以後1時間安定電位が得られた。 $10^{-5} M$ においては1時間経過してもなお安定電位は得られなかった。

次に、 $10^{-3} \sim 10^{-4} M$ の範囲の応答電位の再現

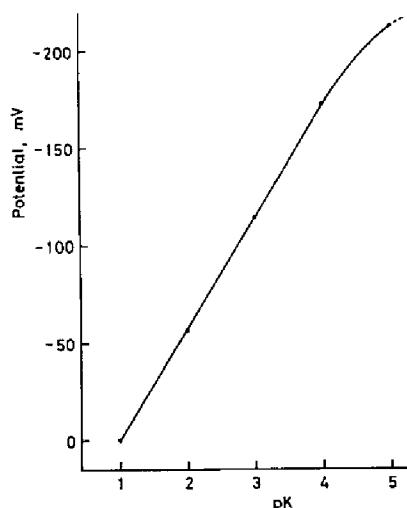


Fig. 3-7 Electrode response of monovalent cation electrode (Corning NAS 27-4) as function of K^+ concentration

Table 3-4 Selectivity constants of monovalent cation electrode (Corning NAS 27-4) for H^+ , Na^+ , and NH_4^+ relative to K^+

K_{KH}^{Pot}	1.5
K_{KNa}^{Pot}	1.5×10^{-1}
$K_{KNH_4}^{Pot}$	4.7×10^{-1}

性を調べるため、 $10^{-3} M$ と $10^{-4} M$ の塩化カリウム溶液を交互に12分ごとに測定し、その経過を追跡した。Fig. 3-9 は $10^{-3} M$ 及び $10^{-4} M$ の液の最初の pK 測定値をゼロとし、その後の測定値の変動のプロットである。

Fig. 3-9 のデータから、 10^{-3} , $10^{-4} M$ における測定値のばらつきは、それぞれ標準偏差として $\sigma = 0.001 (pK)$ 及び $0.003 (pK)$ となり、低濃度側でのばらつきが比較として大きくなっているが、

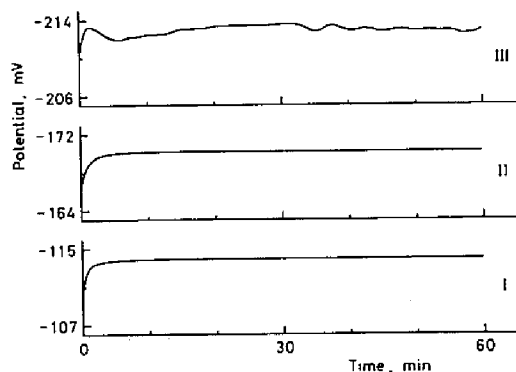


Fig. 3-8 Time tracks of electrode potentials at different concentrations of KCl solutions (Corning NAS 27-4) I: $10^{-3} M$; II: $10^{-4} M$; III: $10^{-5} M$

式(3.3)より理解されるように pK 変化に対応するカリウム量も小さくなっているため絶対誤差は大きくなっているわけではない。

測定のための待ち時間は 10 分間としたが、待ち時間を長くすれば、必ずしもより安定電位が得られるとは限らないので、むしろ温度変化などの電極電位に及ぼす影響を考慮に入れると測定はなるべく短時間で終わるほうが望ましい。著者の経験からは 10 分間の待ち時間で十分な再現性が得られた。

又、本章の実験に使用した Corning NAS 27-4 電極のように、ガラス感応膜が高絶縁性のガラス筒の下端に融着されている標準的な形態のガラス電極では一般に必ずしも静電シールドが十分でなく、Orion 94-11A の構造と異なり再現性を向上させるためには外部からの電界の影響を受けないように測定液や電極を金網又はアルミニウム板で静電しゃへいすることが必要である。

D) 検量線 10^{-3} M 塩化カリウム標準溶液によって電位差計の pK 指数を 3.0000 に合わせ、 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ M の間を段階的に変化させた測定液を使用して pK を測定し、測定値と理論濃度の間に Fig. 3-10 の実線部分に示される関係が得られた。

これによると、検量線は Nernst 式よりわずかにゆるやかであり、pK 3.0 ~ 3.7 の範囲では良い直線性を示していることが分かる。しかし、pK 3.7 ~ 4.0 の間ではわずかにわん曲しているのが認められた。このわん曲の程度は大きなものではないので pK 3.0 ~ 4.0 の全範囲を直線回帰しても良いが、もっと厳密には曲線として扱うか、pK 3.0 ~ 4.0 の間を 2 本の検量線で直線近似しても良い。

しかし、このわん曲の状態はカリウムイオンの主応答に対する副成分の応答のオーバーラップ現象に似ており式(3.1)の概念を利用すれば、

$$\text{pK reading} = -\log \{ [K^+] + \alpha \} \quad \dots\dots\dots (3.13)$$

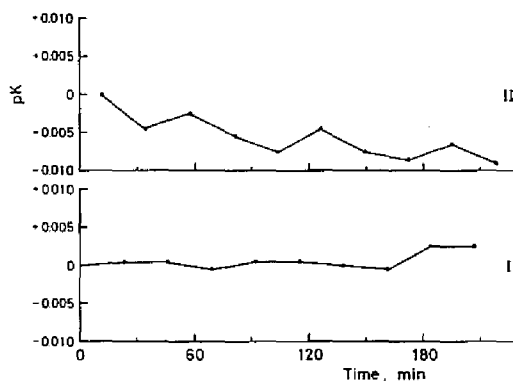


Fig. 3-9 Alternative measurements of response potentials at 10^{-3} M and 10^{-4} M KCl solutions using Corning NAS 27-4 electrode
I: 10^{-3} M; II: 10^{-4} M

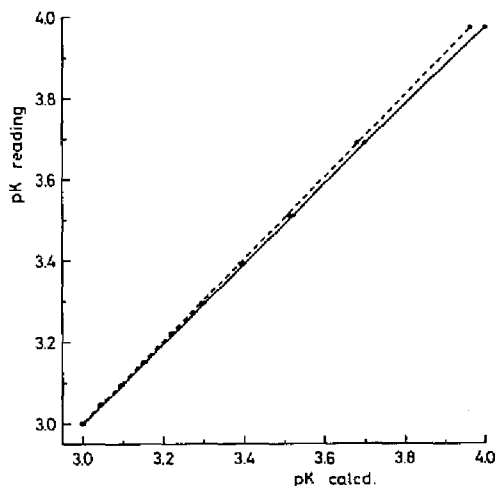


Fig. 3-10 Calibration curve of pK reading against actual concentration of K^+
— Original curve; ---- Linearity correction

によって Fig. 3-10 の実線が表されている。従って、 pK の読みから求められるカリウムイオンの見掛けの濃度は $[K^+] + \alpha$ であり、 α を差し引くことによって Nernst こう配に近づき真のカリウムイオン濃度が求められるのではないかと考えられる。そこで、式 (3.13) の α に $0 \sim 0.2 \times 10^{-4}$ の範囲でいろいろの値を代入し各々の場合について Fig. 3-10 のプロットを修正し、式 (3.13) の左辺を縦軸 y 、右辺を横軸 x として最小二乗法を用いて修正曲線を回帰分析し、回帰直線からのプロットのばらつきによって直線性を評価した。カリウムイオンの計算量のモル濃度に対し % 単位で表したばらつきを不偏分散の平方根 $\sqrt{V_{y \cdot x}}$ として求め、 α との関係を図示すると Fig. 3-11 のようになった。

Fig. 3-11 から、 $\alpha = 0.08 \times 10^{-4} \sim 0.10 \times 10^{-4}$ のとき $\sqrt{V_{y \cdot x}}$ は極小値をとり、Fig. 3-10 の実線部分の検量線は最も良い直線に修正できることになる。例えば、 $\alpha = 0.08 \times 10^{-4}$ として $\sqrt{V_{y \cdot x}}$ を求めると 0.30 % となり $\alpha = 0$ の場合よりばらつきは $1/3$ になる。

この α の値の最適値は検量線を作成する場合のカリウムイオンの濃度範囲によって異なり、又、電極の個体差があり得ると考えられるが、同じ電極を用い $10^{-3} \sim 10^{-4}$ M の濃度における α の値を $0.08 \times 10^{-4} \sim 0.10 \times 10^{-4}$ の範囲のある値を選び固定すれば、かなりばらつきの少ない計測が可能である。例えば α の値を 0.08×10^{-4} として Fig. 3-10 の実線で示された検量線を式 (3.13) によって修正すると Fig. 3-10 の破線で示されたように直線化された。

又、この破線で示された直線のこう配は 1 より若干大きくなっており、Nernst の理論こう配を正確に示してはいないが、 10^{-3} M 及び 10^{-4} M 濃度のカリウム標準溶液を用い式 (3.13) の $[K^+] + \alpha$ の値に直して電位差計のメーター指度を合わせれば、メーター指度から検量線を用いずに直接その濃度を知ることにも可能である。

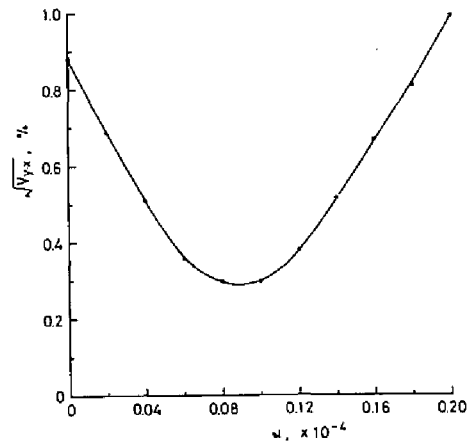


Fig. 3-11 Standard deviation derived from linear regression as function of correction value α in Eq. (3-13)

第4章 NAS 11-18 電極を終点指示に用いる銀滴定

ナトリウムイオン選択性ガラス電極の銀イオンに対する応答は Mattock³³⁾らによって見いだされ、その後 Eisenman¹⁾によりその応答特性の検討がアルミノけい酸ガラス全般について行われた。その結果、水素イオンに対する銀イオンの選択係数 $K_{\text{HAg}}^{\text{Pot}}$ の値では NAS 11-18 は 10^3 であり、最適の値を示す NAS 28.8-19.1 の 10^5 に比べやや小さいが電位の安定性の良い点で銀イオン濃度の測定に適していることが認められた。Eisenman は又アルミノけい酸ガラスの中でも陰イオン性電界強度の高いガラスが大きな銀イオン選択性を示し、これは銀イオンが大きい分極率を有しているからであるとしている。すなわち、陰イオン性電界強度の低いガラス交換基では分極能が小さいため銀イオンの分極はほとんど無視できるが、陰イオン性電界強度が高くなり交換基の分極能が大きくなると、Ia アルカリ族の2倍のイオン化電位を持つ銀イオンでは分極性が増大し、交換基との相互作用は共有結合性を帯びてくる。この結果、交換基と銀イオン間の相互作用のエネルギーは銀イオンが分極しないときに比べ増加する。従って、イオン間の静電引力に基づいて理論的に算出された標準自由エネルギー ΔF_{ij}° の値から予測されるよりも電極は大きな銀イオン選択性を示すことになる。

ナトリウムイオン選択性電極が銀イオンに対して優れた応答性を示すことから、これをハロゲンやシアニオンなどの銀滴定の際の指示電極に応用し得ることが容易に想起される。しかしながら、従来銀イオンによる微量電位差滴定では銀線電極^{34)~37)}が主として用いられており、ナトリウムイオン選択性電極の利用は常量分析の範囲内でなされた報告^{38)~40)}がわずかに見られる程度にすぎない。しかもこれらの報告では滴定精度に関する詳細な検討まではなされていない。又、銀線電極による滴定では銀線の表面にハロゲン化銀が付着して銀イオン応答の感度や終点の再現性が悪くなりやすい。従って、特に微量分析のように希薄な滴定液を使用し再現性のある終点を得るためには、電極面をときどき希硝酸に浸して表面の汚れを離し、良く水洗して常にきれいな状態に保っておかなければならない。一方、ガラス電極ではこのような問題がないことからこれを指示電極としてハロゲンイオンなどの微量銀滴定に応用すれば便利と思われる。

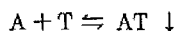
著者はまず、微量塩素イオンを含む試料液について自動滴定を検討したところ、水溶液中では予想したS字形の滴定曲線が得られたが、有機溶媒中においては滴定曲線は当量点近傍で鋭敏に折れ曲がり、極めて再現性のある滴定終点が得られることが判明した。後者の滴定曲線は電極の水素及び銀イオンへの複合応答によるもので、有機溶媒中では塩化銀の溶解度積が小さく、このため当量点手前までは電極電位は水素イオン濃度に支配されてある値に保持されているが、当量点近傍になると遊離の銀イオンの発現によって突然銀イオンへの強い応答が現れることで説明される。又、シアニオンの滴定に用いたところ、ジシアノ銀錯イオンの生成反応による第1当量点で類似の滴定曲線のパターンが観察された。

本章でははじめに複合応答をするイオン選択性電極の電位差滴定曲線のパターンについて考察し、応用例としてハロゲンイオン及びシアニオンの微量滴定法について述べる。

4.1 複合応答をするイオン選択性電極の滴定曲線と終点誤差

イオン選択性電極を用いて滴定を行うときに滴定反応に関与せず、かつ電極に選択性を持つ共存イオンの濃度によって滴定曲線のパターンがどのように変化してゆくかを考えてみる。

イオン種 A をイオン種 T で滴定して 1 : 1 の沈殿が生成される場合、すなわち



の化学平衡が成立つとき、滴定進行中の A の濃度 C_A 又は T の濃度 C_T は次式に従ってそれぞれ変化してゆく。なお、イオンの電荷は便宜上省略した。

$$(C_A)^2 - C_A \left(\frac{V_A^\circ C_A^\circ - V_T C_T^\circ}{V_A^\circ + V_T} \right) - K_{sp} = 0 \quad \dots\dots\dots (4.1)$$

$$(C_T)^2 + C_T \left(\frac{V_A^\circ C_A^\circ - V_T C_T^\circ}{V_A^\circ + V_T} \right) - K_{sp} = 0 \quad \dots\dots\dots (4.2)$$

ここで、 C_A° 、 V_A° はそれぞれ滴定前の試料液の A の濃度及びその液量、 C_T° 、 V_T は滴定液の T の濃度及びその滴加量である。又 K_{sp} は AT の溶解度積で、

$$K_{sp} = C_A \cdot C_T \quad \dots\dots\dots (4.3)$$

で表される。

一方、イオン選択性電極がイオン種 I 及び J に応答するとき、混合溶液中で示す電極電位 E は式 (3.9) より、

$$E = \text{const} + \frac{RT}{F} \ln (C_i + K_{ij}^{Pot} C_j) \quad \dots\dots\dots (4.4)$$

ここで、 C_i 、 C_j はそれぞれ I 及び J の濃度、 K_{ij}^{Pot} は I に対する J の選択係数を意味し、又 I、J の活量係数は等しくかつ一定とした。

イオン種 I が A 又は T であるとき滴定曲線は式 (4.4) で示される。そこで Carr⁽⁴¹⁾ は滴定曲線の変曲点を終点としたときの理論当量点からのずれ、すなわち滴定誤差を次のようにして求めた。液間電位差及び $K_{ij}^{Pot} C_j$ は滴定中一定と仮定し、変曲点の条件から式 (4.4) を滴定率 $V_T C_T / V_A^\circ C_A^\circ$ で 2 回微分して 0 と置き、これに式 (4.1) 又は式 (4.2) を代入し、これから K_{sp} 、 $K_{ij}^{Pot} C_j$ の値をいろいろに定めたときの滴定誤差を算出した。その中からイオン種 T が電極に応答する場合の % 滴定誤差の一部を抜すいて Table 4-1 に掲げる。

ただし、表中の β 、 b はそれぞれ $\beta = K_{sp} / (C_A^\circ)^2$ 、 $b = K_{ij}^{Pot} C_j / C_A^\circ$ で表され、これらは与えられた試料溶液の初濃度に対する生成物の溶解度積及び電極の副応答の程度のパラメーターである。滴定誤差が負となっているのは変曲点が当量点より後にくることを意味している。なお Table 4-1 の値は滴定液による試料液の希釈を無視して計算したものである。又、特に 1) $\beta = 10^{-3}$ 、 $b = 0$ 、2) $\beta = 10^{-3}$ 、 $b = 10^{-2}$ 、

Table 4-1 Percentage analytical error in precipitation titrations using ion selective electrodes responsive to titrant⁴¹⁾

β	b			
	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	0
10^{-1}	-13.21	-1.88	-0.20	0
10^{-2}	-8.64	-1.69	-0.20	
10^{-3}	-4.86	-1.32	-0.19	
10^{-4}	-2.49	-0.86	-0.17	
10^{-5}	-1.21	-0.48	-0.13	
10^{-6}	-0.57	-0.25	-0.09	
10^{-7}	-0.27	-0.12	-0.05	
10^{-8}	-0.13	-0.06	...	
10^{-9}	-0.06	-0.03	...	

The data were computed assuming that dilution effect was negligible.

$$\beta = K_{sp}/(C_A^0)^2; \quad b = K_{ij}^{Pot} C_j/C_A^0$$

Ⅲ) $\beta=0$, $b=10^{-2}$ の 3 つの場合についての滴定曲線を Fig. 4-1 に示した。

滴定曲線Ⅰは β がある値をとり, $b=0$ の場合, すなわち滴定液のイオン種のみが電極に応答するときであり, Fig. 4-1 に見られるように滴定曲線は当量点を対称にして S 字形となり変曲点は当量点と一致するから滴定誤差は生じない。 β を固定して b を大きくすると滴定曲線Ⅱのような非対称の S 字形となり, Table 4-1 から滴定誤差が大きくなることが分かる。又 b がある値をとり, すなわち試料液中に第 2 の応答するイオン種が存在するとき, β すなわち溶解度積を小さくしてゆくと滴定誤差は次第に小さくなってゆき, β を 0 にすると Fig. 4-1 の滴定曲線Ⅲに

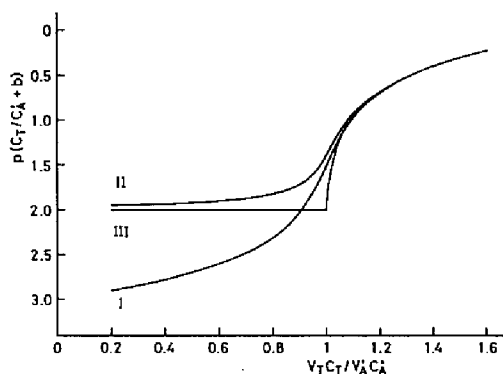


Fig. 4-1 Computed precipitation titration curves using ion selective electrodes responsive to titrant⁴¹⁾

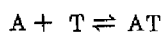
I: $\beta = 10^{-3}$, $b = 0$; II: $\beta = 10^{-3}$, $b = 10^{-2}$;
III: $\beta = 0$, $b = 10^{-2}$; $\beta = K_{sp}/(C_A^0)^2$; $b = K_{ij}^{Pot} C_j/C_A^0$

見られるように電極電位は当量点まで式(4.4)の $K_{ij}^{Pot} C_j$ の大きさに支配されているが, 当量点でイオン種 A が消費されイオン種 T が過剰となったところではじめて電極は T に応答し電位変化が急激に起こることが分かる。そしてこの場合も変曲点は一致し滴定誤差は解消される。このことから, イオン選択性電極の滴定曲線のパターンと終点誤差を決定づける要因となるのは, 滴定反応に無関係で電極に応答する共存イオン種の濃度と滴定液のイオン種に対するこの共存イオン種の選択係数との積及び滴定反応によって

生成される沈殿の溶解度積の総合作用であることが理解される。

又、滴定されるイオン種Aが電極に応答するときの滴定誤差は Table 4-1 の絶対値と一致するが符号は正となり変曲点は当量点より手前になる。

Carr⁴²⁾は更に、



の 1 : 1 の錯体を生成する場合の滴定誤差についても求め、Table 4-2, Table 4-3の値を得た。

Table 4-2 Percentage analytical error in complexometric titration using ion selective electrodes responsive to titrant⁴²⁾

β'	b			
	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	0
10^2	7.14	-1.01	-3.25	-3.58
10^3	4.73	1.12	-0.10	-0.31
10^4	2.47	0.85	0.14	-0.03
10^5	1.21	0.48	0.13	...
10^6	0.57	0.25	0.09	...
10^7	0.27	0.12	0.05	...
10^8	0.12	0.06	0.02	...
10^9	0.06	0.03	0.01	...

The data were computed assuming that dilution effect was negligible.

$$\beta' = K_A^{\circ'} C_A^{\circ}; \quad b = K_{ij}^{\text{Pot}} C_j / C_A^{\circ}$$

Table 4-3 Percentage analytical error in complexometric titrations using ion selective electrodes responsive to analyte⁴²⁾

β'	b			
	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	0
10	-23.21	-11.88	-10.20	-10.00
10^2	-9.64	-2.68	-1.20	-1.00
10^3	-4.96	-1.42	-0.28	-0.10
10^4	-2.49	-0.87	-0.18	-0.01
10^5	-1.21	-0.49	-0.13	...
10^6	-0.57	-0.25	-0.09	...
10^7	-0.27	-0.12	-0.05	...
10^8	-0.13	-0.06	-0.03	...
10^9	-0.06	-0.03	-0.02	...

The data were computed assuming that dilution effect was negligible.

$$\beta' = K_A^{\circ'} C_A^{\circ}; \quad b = K_{ij}^{\text{Pot}} C_j / C_A^{\circ}$$

この場合は電極に応答するイオン種がAのときとTのときとで滴定誤差の絶対値も異なってくる。なお表中で $\beta' = K^{\circ'} C_A^{\circ}$ であり、 $K^{\circ'}$ は反応の生成定数である。

Fig. 4-1 の滴定曲線 III は通常の電位差滴定ではあまり見かけない特徴的なパターンを示している。著者は、ナトリウムイオン選択性ガラス電極を用いる微量塩素イオンの銀滴定において、塩化銀の溶解度積を下げる目的で有機溶媒を加えて自動滴定を行ったところ、Fig. 4-1 の III と類似のパターンを持つ滴定曲線が得られ、これを Fig. 4-2 に示した。

式(4.4)のイオン種 I 及び J をそれぞれ滴定液中の銀イオン及び試料液中の水素イオンとして滴定曲線を計算によって描くため、まず実験に使用した電極の応答特性を調べ、銀イオンに対する水素イオンの選択係数 K_{AgH}^{Pot} を求めた。

Fig. 4-3 は銀、水素及びナトリウムイオンに対する電極の Nernst 応答をプロットしたものであり、銀、ナトリウムイオンに対しては中性水溶液中でそれぞれ $pAg\ 6$ 、 $pNa\ 4$ 付近まで Nernst 応答が見られるがそれ以下の濃度では水素イオン濃度による電位レベルで支配されてしまう。又、Table 4-4 の選択係数は式(3.10)によって算出した。90%アセトン溶液中の選択係数は水溶液中のものに比べ小さくなっていることが分かるが、これは非水溶媒中では

水素イオン活量が他の金属イオン類より著しく低下²⁾することによるものと考えられる。90%アセトン溶液中の塩化銀の溶解度積は文献⁴³⁾によると $K_{sp} = 1 \times 10^{-16}$ であるからこれを式(4.2)に代入した後、更に式(4.4)に代入し、Table 4-4 から得られる $K_{AgH}^{Pot} = 2.5 \times 10^{-3}$ を式(4.4)に代入して水素イオン濃度すなわち C_j をいろいろに変えて当量点付近の滴定曲線を描くと Fig. 4-4 のようになった。

Fig. 4-4 の滴定曲線の変曲点の位置に関しては、いずれも β の値が 1.6×10^{-9} と極めて小さいため Table 4-1 から理論当量点とほとんど一致することが分かるが、ゼロではないため Fig. 4-1 の滴定曲線 III とは異なり、 $pH\ 3 \sim 7$ の範囲では当量点の手前から電位の変化が起こるようになる。しかしながら Fig. 4-4 で示される当量点からのこのずれは $10\ ml$ 程度であり、実際には記録紙幅 $250\ mm$ あたり $100\ mV$

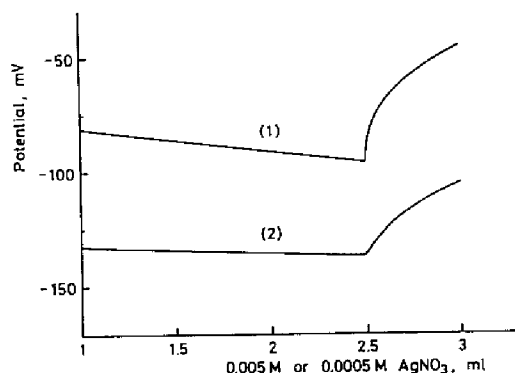


Fig. 4-2 Titration curves of Cl^- with Ag^+ in 90 vol% acetone medium using NAS 11-18 electrode
(1) 2.500 ml of 0.005 M Cl^- with 0.005 M Ag^+ ;
(2) 2.500 ml of 0.0005 M Cl^- with 0.0005 M Ag^+

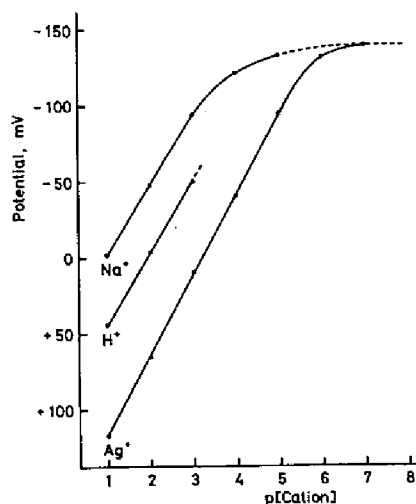


Fig. 4-3 Electrode responses of NAS 11-18 as functions of Ag^+ , H^+ , and Na^+ concentrations

Table 4-4 Selectivity constants of NAS 11-18 electrode between Ag^+ and H^+ in aqueous and 90 vol% acetone media

	Conc. of cations (M)	Potential for Ag^+ (mV)	Potential for H^+ (mV)	$K_{\text{AgH}}^{\text{Pot}}$
I	0.1	119	44	2.5×10^{-2}
	0.01	71	-4	2.5×10^{-2}
II	0.1	183	64	2.5×10^{-3}
	0.01	140	20	2.0×10^{-3}

I: Aqueous medium; II: 90 vol% acetone medium

の電位幅で自動滴定を行っても Fig. 4-2 に見られるようにペンの軌跡は当量点において明らかな屈折点を描くことが分かる。従って、この屈折点の位置を直接読み取り、滴定終点に採用しても滴定誤差はほとんど無視し得ると考えられる。

4.2 ハロゲンイオンの微量沈殿滴定

4.2.1 滴定操作法

5ml 以下のハロゲンイオンを含む水溶性試料を 100ml の容量のビーカーに正確に量り取り、必要であればアンモニア水又は硝酸で pH 2 ~ 7 に調整する。これにアセトン 50ml を加えてアセトン濃度約 90 % とした後指示電極及び参照電極をそう入し、

0.005 M あるいは 0.0005 M 硝酸銀溶液を用いて滴定速度 0.5 ml/min で直射日光を避けながら自動滴定を行う。滴定が進行するにつれ電極電位は徐々に減少してゆくが当量点近傍において電位の突然の増加により滴定曲線は鋭い屈折を示し、これを滴定終点とする。硝酸銀滴定液はあらかじめ 5 ml のハロゲン化カリウム標準溶液を用いて同様の操作を行って標定しておく。

4.2.2 滴定条件の検討

A) ハロゲンイオンの滴定曲線 0.005 M の塩素、臭素及びヨウ素イオンをそれぞれ 2.500 ml づつ量り取り、水溶液中で滴定を行ったところ Fig. 4-5 に示す滴定曲線を得た。塩素イオンの滴定曲線(1) は塩化

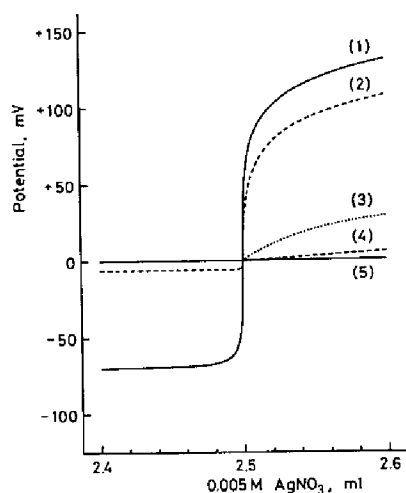


Fig. 4-4 Computed titration curves of 2.500 ml of 0.005 M Cl^- with 0.005 M Ag^+ in 90 vol% acetone medium at equivalence point

(1) pH 7; (2) pH 5; (3) pH 3;
(4) pH 2; (5) pH 1

銀の水中溶解度積が比較的大きいために Fig. 4-1 のⅡと類似の非対称なS字形となる。これに対し、臭素及びヨウ素イオンではハロゲン化銀の水中溶解度積が非常に小さいため滴定曲線は当量点近傍で折れ曲がり Fig. 4-1 のⅢと類似のパターンを示す。滴定曲線(1)と(2)及び(3)の相違はハロゲン化銀の溶解度積によるものであるから、塩素イオンの場合でも有機溶媒を加え溶解度積を下げると臭素やヨウ素イオンと同じ滴定曲線が得られるはずである。

B) 有機溶媒の種類と濃度 塩素イオン試料溶液にいろいろの有機溶媒を加え 90 % 濃度溶液として滴定を行い、得られた滴定曲線を比較すると Fig. 4-6 のようになった。

これによると、屈折点はいずれの有機溶媒を用いても理論当量点とほぼ一致しているが、アセトンの場合他の有機溶媒に比べ当量点近傍における電位の増加は急激で滴定曲線は鋭い立上りを示している。このアセトンを使用するとき、屈折点の位置をチャート紙上から直接読み取ることができる濃度範囲は塩素イオンでは 90 % 以上、臭素イオンでは 70 % 以上となりヨウ素イオンでは水溶液中の滴定でも明りように読み取ることができる。しかしながら、3 種のハロゲンイオンを一連の分析作業の中で定量しな

ければならない実用分析では、操作法を統一しておくために 90 % アセトン溶液中でいずれのハロゲンも滴定を行うのが得策である。硝酸銀水溶液で滴定する場合、滴加量が大きくなるにつれ被滴定液のアセトン濃度が低くなり、従って、屈折点を直接読み取することは困難となる。従って、0.005 M あるいは 0.0005 M 硝酸銀標準溶液の調製には蒸気圧の低いイソプロパノールなどを使用して 80 % 有機溶媒性としておく必要がある。

90 % アセトン溶液中で混合ハロゲンイオンを滴定するときには銀線電極を使用する場合と異なり、混合ハロゲンイオンの総量が滴定されたところではじめて電位飛躍が起こり屈折点は 1 箇所では得られない。

C) pH 及び共存金属イオンの影響 電極が水素イオンに応答することによる滴定曲線への影響を実験的に調べるため、塩素イオン溶液に硝酸を加え、pH をいろいろに調整して滴定を行った。得られた滴定曲線は Fig. 4-7 で示されるように、pH が低くなるに従って屈折以後の電位飛躍は抑制され pH 1 で

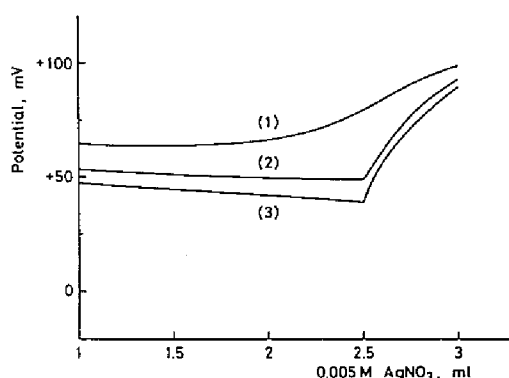


Fig. 4-5 Titration curves of 2.500 ml of halides with 0.005 M Ag^+ in aqueous medium
(1) Cl^- ; (2) Br^- ; (3) I^-

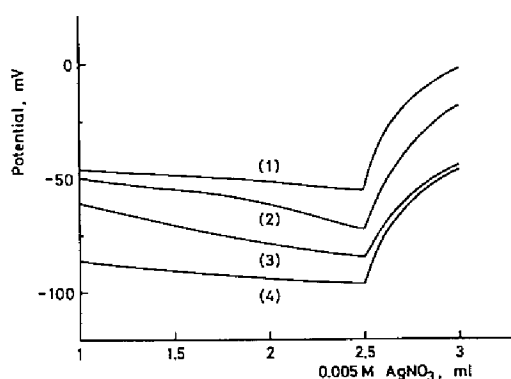


Fig. 4-6 Titration curves of 2.500 ml of 0.005 M Cl^- with 0.005 M Ag^+ in 90 vol% organic solvents
(1) Methanol; (2) Acetone; (3) Isopropanol; (4) Ethanol

はもはや屈折点は得られなくなる。

又、ナトリウムやカリウムイオンなどのアルカリ金属イオンについても濃度を高くすれば水素イオンと同様に屈折以後の電位飛躍は抑制されるが、被滴定液の濃度が 0.1 M 以下であれば屈折点の読み取りには差し支えなかった。カルシウムや銅などの 2 価金属イオンは滴定曲線にほとんど影響を及ぼさず、これらの金属イオンがかなり多量に共存する試料の分析も可能と思われる。

D) 滴定速度と再現性 通常の自動電位差滴定法のように S 字形の滴定曲線から変曲点を作図法によって求め滴定終点とする場合、

滴定の進行に伴う電極電位の変化を検知して滴定液の滴加速度を制御し、終点付近での滴定反応がゆっくり遂行されることによって再現性ある滴定曲線が得られるように自動滴加制御を行うことが多い。しかしながら、本法のように終点までほとんど電位変化が起こらないときは自動滴加制御は有効に働かなくなる。そこで、塩素イオンを用い Table 4-5 に掲げたように滴定速度を変えて終点までの滴加量と再現精度を比較した。

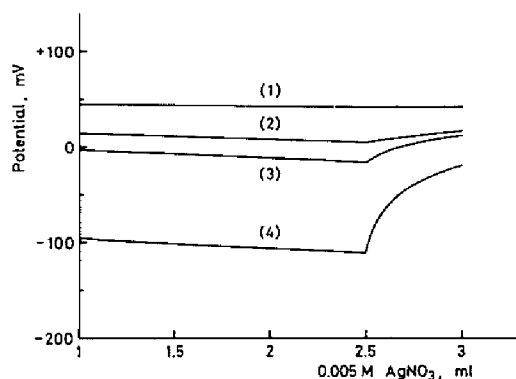


Fig. 4-7 Effect of pH on titration curve of 2.500 ml of 0.005 M Cl^- with 0.005 M Ag^+
(1) pH 1; (2) pH 2; (3) pH 3; (4) pH 5

Table 4-5 Effect of delivery speed of titrant on 2.500 ml of 0.005 M chloride

Delivery speed (ml/min)	Vol. of 0.005 M AgNO_3 (ml)			Mean vol. (ml)	S.D. (μl)
0.25	2.505	2.510	2.505	2.507	4
	2.505	2.505	2.510		
	2.510	2.505	2.505		
	2.510	2.510	2.505		
	2.510	2.500	2.515		
0.5	2.515	2.520	2.515	2.516	4
	2.515	2.515	2.520		
	2.510	2.515	2.520		
	2.515	2.515	2.515		
	2.520	2.515	2.510		
1	2.510	2.525	2.510	2.521	8
	2.530	2.515	2.520		
	2.510	2.515	2.525		
	2.525	2.515	2.530		
	2.530	2.525	2.525		

これによると、滴定速度が早くなると終点までの滴加量は若干大きくなり、再現性もやや乏しくなることから 0.5 ml/min が滴定速度として適当と思われる。

E) 滴定精度 塩素、臭素及びヨウ素イオンのそれぞれについて 0.5 ml/min の滴定速度で繰り返し滴定を行って終点の再現性を調べた。その結果を Table 4-6 に示す。

Table 4-6 Sequential titrations of 2.500 ml of 0.005 M halide with silver nitrate solution at delivery speed of 0.5 ml/min

Halides	Mean vol. of 15 titrations (ml)	S.D. (μ l)
KCl	2.516	4
KBr	2.509	5
KI	2.502	6

これによると、いずれのハロゲンイオンについても極めて再現精度の高い終点を得られることが分かり、又、ハロゲンイオンの種類による滴定値の相違はほとんど見られない。従って、実際には硝酸銀標準溶液の標定はどのハロゲンイオンを用いて行っても良いことになる。

次に、ハロゲンイオン量と硝酸銀の滴加量との直線関係を調べるために 0.005 M 塩酸の採取量を段階的に変えてそれぞれについて滴定を行い、得られた結果を Table 4-7 に示す。

Table 4-7 Titrations of varying volume of 0.005 M hydrochloric acid with 0.005 M silver nitrate solution

0.005 M HCl taken (ml)	Vol. of 0.005 M AgNO ₃ (ml)
1.000	1.010
2.000	2.000
3.000	2.985
4.000	3.985
5.000	4.965
6.000	5.980
7.000	6.975
8.000	7.980
9.000	8.965
10.000	9.975
11.000	10.960
12.000	11.965
13.000	12.950
14.000	13.930
15.000	14.940

Linear regression: $y = 0.996x + 0.003$; $\sqrt{V_{y,x}} = 10$ (μ l)

これから、塩酸の採取量を x 、硝酸銀の滴加量を y として最小二乗法を用いて回帰分析を行ったところ、回帰直線 $y = 0.996x + 0.003$ が得られた。

又、滴定値の回帰直線からのばらつきとして不偏分散の平方根 $\sqrt{V_{y \cdot x}} = 10 (\mu\text{l})$ が得られた。従って、試料量と滴定値は極めて良い直線性を保っていることが明らかとなった。なお、回帰直線の y 軸との切片 0.003 は空試験値に相当するがこれは實際上ほとんど無視することができる。

更に、10 倍に希釈した 0.0005 M 塩素イオン溶液について 0.0005 M 硝酸銀滴定液を用いて同様の実験を行い、得られた結果を Table 4-8 及び Table 4-9 に示した。

Table 4-8 Sequential titrations of 2.500 ml of 0.0005 M hydrochloric acid with 0.0005 M silver nitrate solution

Vol. of 0.0005 M AgNO_3 (ml)					Mean vol. (ml)	S.D. (μl)
2.550	2.540	2.540	2.545	2.530	2.542	7
2.530	2.535	2.535	2.545	2.555		
2.540	2.545	2.550	2.545	2.545		

Table 4-9 Titrations of varying volume of 0.0005 M hydrochloric acid with 0.0005 M silver nitrate solution

0.0005 M HCl taken (ml)	Vol. of 0.0005 M AgNO_3 (ml)
1.000	1.045
2.000	2.055
3.000	3.100
4.000	4.075
5.000	5.115
6.000	6.155
7.000	7.140
8.000	8.200
9.000	9.215
10.000	10.220
11.000	11.235
12.000	12.255

Linear regression: $y = 1.020x + 0.021$; $\sqrt{V_{y \cdot x}} = 15 (\mu\text{l})$

Table 4-8 の滴定値は理論値よりも高くなっているが、これは溶媒中に含まれている不純物やガラス器具に付着している汚染物によるものと考えられ完全に除去することは困難である。しかしながら、終点の再現性はこの濃度の範囲でもなお良好に保たれている。又、Table 4-9 の実験によって得られた回帰

直線 $y = 1.020x + 0.021$ の中に示される空試験値 0.021 ml はこの場合無視することができなくなる。従って、この場合はハロゲンイオン標準溶液であらかじめ検量線を作成しておくことが望ましい。

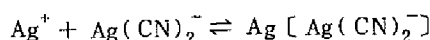
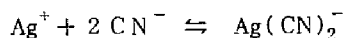
4.3 シアンイオンの微量錯滴定

4.3.1 滴定操作法

シアンイオンを含む水溶性試料数 ml を 50 ml の容量のビーカーに正確に量り取り、炭酸カリウム-炭酸水素カリウム緩衝液 5 ml を加え pH 10.5 に調整した後水を加えて全量 50 ml にする。これに指示電極及び参照電極をそう入し、0.005 M 硝酸銀標準溶液を用いて滴定速度 0.5 ml/min で自動滴定を行う。試料の量り取りから滴定開始まではなるべく短時間内で操作することが望ましい。第 1 当量点での急激な増加によって記録紙上に描かれた滴定曲線の屈折点を滴定終点とする。あらかじめ試料を含まない溶液について空試験値を求めておく。

4.3.2 滴定条件の検討

A) シアンイオンの滴定曲線 銀イオンによるシアンイオンの滴定は次の 2 段の反応によって進行することが知られている。



第 1 段はジシアノ銀錯イオンの生成反応によるものでその安定度定数は 10^{21} と非常に高く、一方、第 2 段の反応はシアン化銀の沈殿生成によるものでその溶解度積は 10^{-12} と比較的大きく、第 1 段と第 2 段の平衡定数が大きく離れていることから 2 つの明りょうな pAg 飛躍があることが予想される。

NAS 11-18 電極を指示電極として炭酸カリウム-炭酸水素カリウム緩衝液で pH 10 に調整した 0.005 M シアン化カリウム溶液 2.500 ml を 0.005 M 硝酸銀溶液で滴定を行った結果、Fig. 4-8 に示す滴定曲線が得られた。pH の調整にははじめにアンモニア系あるいは有機アミン系の緩衝液を使用した。銀イオンと比較的安定な錯イオンを生成するため微量滴定においては第 1 段の電位飛躍はまったく観察されず、第 2 段の電位飛躍も鈍く、変曲点を見いだすことは困難であった。

Fig. 4-8 の滴定曲線においては、 Ag^+ と CN^- のモル比が 1 : 2 及び 1 : 1 の 2 箇所 で電位飛躍が認められる。第 2 段の電位飛躍は第 1 段に比べかなり大きい、非対称で比

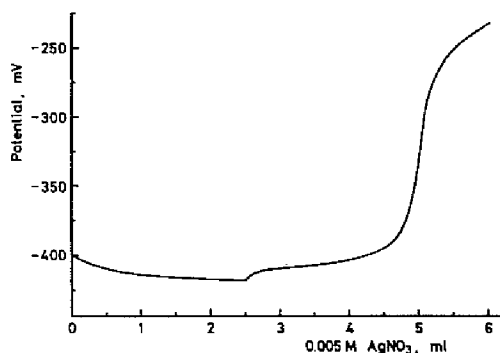


Fig. 4-8 Titration curve of 5.000 ml of 0.005 M CN^- with 0.005 M Ag^+ at pH 10

較的ゆるやかな S 字形滴定曲線であり、終点の変曲点を作図によって求めるに適していない。又、緩衝液中の炭酸イオンは銀イオンと沈殿を生成し、その溶解度はシアン化銀の溶解度とそれほど異ならないため共沈によって第 2 当量点では滴定誤差を生ずることが懸念され、外に銀イオンと反応しない適当な緩衝液が見当らない。一方、第 1 段の電位飛躍はかなり小さく、当量点までの滴加量は第 2 段までのものの $1/2$ であり滴定値のばらつきも大きくなるが、ジシアノ銀錯塩の安定度定数が極めて大きいこと突然の銀イオン応答の発現によって滴定曲線は鋭敏に折れ曲がり、屈折点を明りょうに読み取ることができる。又、第 1 当量点では炭酸銀の沈殿生成も無視し得ると考えられることから、本滴定ではこの第 1 段の屈折点を滴定終点に採用した。なお、試料中に塩素イオンが共存していても第 1 段の電位飛躍にはほとんど影響が見られないのに対し、第 2 段では塩素イオン量が増すにつれ電極飛躍は抑制され、変曲点の位置も当量点手前につれ負の滴定誤差を生ずることが認められた。従って、このことから第 1 当量点を終点にすることが好ましいと思われる。

次に、緩衝液量を調節して被滴定液のカリウムイオン濃度を一定に保ったまま pH のみをいろいろに変えて滴定を行い第 1 当量点付近の滴定曲線を描いたところ Fig. 4-9 に示すように pH 10.5 のときの電位飛躍がそれ以下のときに比べ若干大きくなることが認められた。

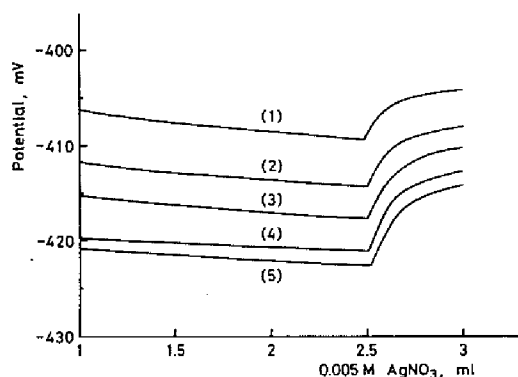


Fig. 4-9 Effect of pH on titration curve of 5.000 ml of 0.005 CN^- with 0.005 M Ag^+
(1) pH 9; (2) pH 9.5; (3) pH 10;
(4) pH 10.5; (5) pH 11
Titration was carried out in sample solution containing 4×10^{-2} M K^+ .

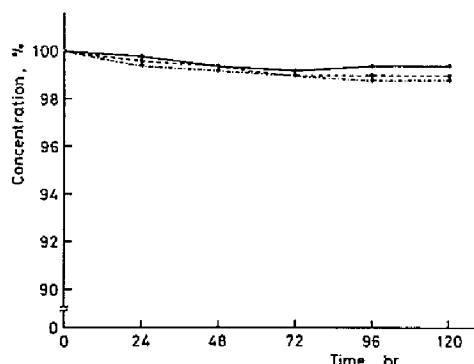


Fig. 4-10 Stability of 0.005 M KCN stored in polyethylene bottle
Media: — 0.01 M KOH, --- 0.001 M KOH, ... Water

B) シアンイオン標準溶液の安定性 シアンイオンは空気中の二酸化炭素によってシアン化水素となり揮散してゆく傾向があるためアルカリ溶液中に溶存しておかなければならないが、その分解程度は保存容器や方法によってかなり異なっており^{44) ~ 47)}、特に微量分析では希薄溶液を取り扱うため標準溶液の安定性について把握しておく必要がある。そこで、水溶液、0.001 M 及び 0.01 M の水酸化カリウム溶液に溶かして 500ml ポリエチレンびんにそれぞれ保存しておいた 0.005 M シアン化カリウム溶液について、その濃度の経日変化を調べた。その結果を Fig. 4-10 に示す。

これによると、0.01 M 水酸化カリウム溶液に溶存しておいたものは他の2つのものに比べ幾分安定性が良いが、この場合でも1～2日間で若干濃度が低下する傾向が見られる。水酸化カリウム濃度を上げpHを高くすればシアンイオン溶液の安定性は更に改善されるものと考えられるが、滴定時に試料液を弱アルカリ性に保つため多量の緩衝液を加えなければならない。このことはアルカリイオン濃度を増すことになり、電極は銀イオンに対する応答性を低下させて電位飛躍が得られ難くなる。従って、0.005 M シアンイオン標準溶液は0.1 M 水酸化カリウム溶液に溶かして調製した0.05 M シアン化カリウム溶液を原液とし、これを使用に先だって毎日10倍に希釈して用いるのが望ましい。

次に、シアンイオン溶液を空气中にさらしておいたときの揮散度を知るため、0.005 M シアンイオン標準溶液を内径約5cmの100 ml 及び内径約4cmの50 ml ガラスビーカーにそれぞれ5 ml づつ量り取り、そのまま放置しておいたときの濃度の経時変化を追跡した。口径約2.5cmのポリエチレンびんに500 ml 貯えて放置しておいたものは5時間経過しても濃度変化はほとんど見られなかったのに対し、Fig. 4-11に示すように少量の溶液をビーカーの底に入れ空気との接触面積の大きい状態で放置したとき、100 ml ビーカーでは50 ml ビーカーに比べ、2～3分の経過で明らかな濃度の減少が認められた。又、0.005 M シアンイオン標準溶液を100 ml 及び50 ml ガラスビーカーにそれぞれ5 ml づつ量り取り、直ちに緩衝液でpHを10.5に下げ、水で全量50 ml としたものについても同様の実験を行ったところFig. 4-12に示すように、Fig. 4-11と類似の結果が得られた。

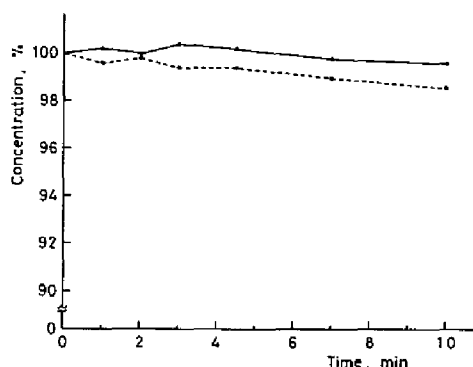


Fig. 4-11 Stability of 5 ml of 0.005 M KCN standard solution exposed to air in 50 ml beaker (—) and 100 ml beaker (---)

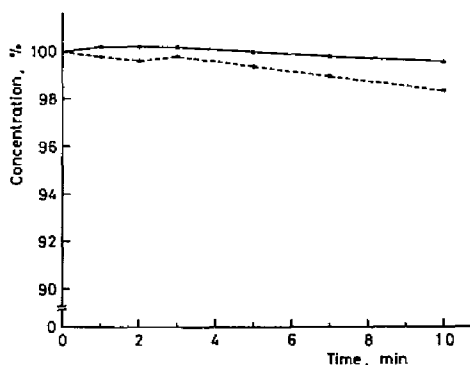


Fig. 4-12 Stability of 50 ml of 0.0005 M KCN standard solution at pH 10.5 exposed to air in 50 ml beaker (—) and 100 ml beaker (---)

これらの実験結果から、滴定用ビーカーは液位は高くなってもなるべく内径の小さいものを使用するのが望ましい。又、シアンイオン溶液の量り取りから滴定開始までなるべく短時間で操作する必要がある。

C) 有機溶媒中における滴定曲線 第1当量点はシアノ錯イオンの生成に基づくものであり、原系も生成系も水和しており、水和エネルギーの差に由来する有機溶媒添加の効果はあまり大きくないと予想される。

0.005 M シアンイオン標準溶液5 mlに pH 10.5 の緩衝液5 mlを加えた後、アセトン濃度をいろいろに

変えて滴定を行った。結果は Fig. 4-13 の滴定曲線に示されるように、アセトン濃度が増加するにつれ第 1 当量点での電位飛躍は水溶液中での滴定に比べ多少大きくなるが、滴定曲線の屈折はかえって鈍くなってゆき、アセトン濃度 60 % では屈折点はかなり鈍化してくる。なお、第 2 当量点では滴定曲線の形状は Fig. 4-8 の水溶液中のものと同様の非対称の S 字形となり、電位飛躍は逆に小さくなる。

従って、水溶液中で滴定したほうが第 1 段の電位飛躍は小さいが屈折点を明りょうに読み取ることができ、特に有機溶媒を使用する必要はないことが結論づけられた。

D) 滴定精度 滴定終点の再現性を調べ

るため、0.005 M シアンイオン標準溶液を 5 ml づつ量り取り、0.005 M 硝酸銀標準溶液を用いて水溶液中で繰り返し滴定を行って滴定値のばらつきを求めたところ、Table 4-10 に示すように標準偏差 $\sigma = 8$ (μl) が得られた。

Table 4-10 Repeated titrations of 5.000 ml of 0.005 M potassium cyanide solution with 0.005 M silver nitrate solution

Vol. of 0.005 M AgNO_3 (ml)					Mean vol. (ml)	S.D. (μl)
2.500	2.495	2.500	2.495	2.505	2.502	8
2.495	2.500	2.510	2.505	2.510		
2.500	2.510	2.505	2.490	2.510		

次に、0.005 M シアンイオン標準溶液の採取量を段階的に変化させて滴定を行い、それぞれについて得られた滴定値を Table 4-11 に示す。

これから、ジシアノ銀錯イオンの生成においてはシアンイオン 1 モルは $1/2$ 当量であるからシアンイオンの採取量の $1/2$ を x 、硝酸銀の滴定値を y として最小二乗法を用いて回帰分析を行うと、回帰直線 $y = 0.991x + 0.024$ となり、又 不偏分散の平方根は $\sqrt{V_{y \cdot x}} = 6$ (μl) となった。

回帰直線の y 軸との切片 0.024 は空試験値に相当するものであるが、実際の空試験値を実験的に求めると約 15 μl であった。従って、シアンイオン量と硝酸銀の滴定値とは厳密には直線関係を示していないことになる。しかし、希薄なシアンイオン溶液は安定性に問題が多く、試料の保存等の前処理による誤差に比較すれば滴定値の回帰直線からのずれは無視し得る程度であると考えられる。又、より精密な滴定が必要なときはあらかじめ検量線を作成しておくか、試料液に近いシアンイオン標準溶液の濃度で滴定液を標

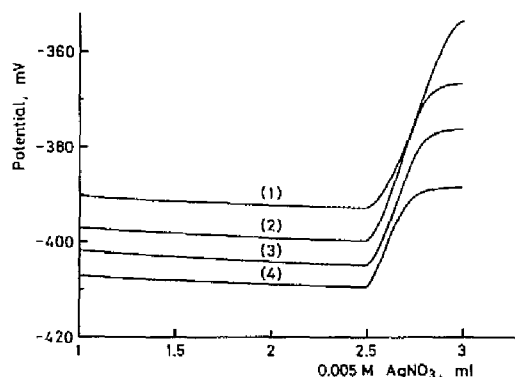


Fig. 4-13 Effect of acetone concentrations on titration curve of 5.000 ml of 0.005 M CN^- with 0.005 M Ag^+ at first equivalence point
(1) 60 vol%; (2) 50 vol%; (3) 40 vol%; (4) 30 vol%

Table 4-11 Titrations of varying volume of 0.005 M potassium cyanide solution with 0.005 M silver nitrate solution

0.005 M KCN taken (ml)	Vol. of 0.005 M AgNO ₃ (ml)
1.000	0.515
2.000	1.015
3.000	1.520
4.000	2.010
5.000	2.500
6.000	2.990
7.000	3.495
8.000	3.995
9.000	4.485
10.000	4.975

Linear regression: $y = 0.991x + 0.024$; $\sqrt{V_{y,x}} = 6 (\mu\text{l})$

定しておけば良い。

第5章 陽イオン選択性ガラス電極の過渡応答特性

陽イオン選択性ガラス電極の基礎的分野における研究は、現在まで1価陽イオンを含む溶液から得られた電極電位を基にしてガラス膜の電位発生機構を説明し、更に、ガラス膜の組成比と1価陽イオン間の選択係数との関係を解明することに重点が置かれてきた。しかも、これらの応答特性に関する研究の多くは、電極を測定液に浸漬してガラス膜と溶液との電気化学的平衡関係が成立した後の平衡電位から解析がなされたもので、平衡電位に達するまでの電極の過渡的性質についての検討はあまりなされていない。

1957年 Friedman⁴⁸⁾らはNAS 11-18電極がカリウムイオンに対して次のような興味ある応答挙動を示すことを観察した。すなわち、ナトリウムイオン溶液に電極を浸漬し、この状態をバックグラウンドとして、これにナトリウムイオンとの選択係数から予測して電極電位の変化が無視し得るほどわずかの量のカリウムイオンを加えると、電極は一時的な過渡応答を示した後、やがて時間とともにもとのバックグラウンド溶液のときの電位レベルにまでもどってしまう。その後 Rechnitz⁴⁹⁾らもベックマン社の“Sodium Ion Glass Electrode”で同様の現象が起こることを報告している。Rechnitzらは更に“Cationic Glass Electrode”がストロンチウム、カルシウムイオンなど2価陽イオンに対しても類似の挙動を示すことを観察しているが、この場合の過渡電位の発現時間は極めて短く10 ms程度で消滅してしまうことを指摘している。

著者は、ナトリウムイオン選択性ガラス電極の2価陽イオンに対する応答を調査しているうちに、このガラス電極がバリウムイオンの急激な濃度変化に対して上に述べたような過渡電位を発現することを見いだした。しかも過渡電位の大きさと消滅速度は通常の電位差計で容易に追跡できる。バリウムイオンのように選択係数の極めて小さな陽イオンに対する過渡応答は注目すべき現象であり、更に、1価及び多価陽イオンの全般について調査を拡大した。又、ナトリウムイオン選択性ガラス電極の外に、1価陽イオン選択性ガラス電極とpHガラス電極についても調査を付け加えるとともに、過渡的電位の発現理由についてガラス膜表面の水和層の存在を考慮に入れて若干の理論的解析を試みた。

5.1 電極電位の過渡応答パターン

5.1.1 ナトリウムイオン選択性ガラス電極の応答パターン

はじめに、ガラス組成比が明らかにされており、代表的なナトリウムイオン選択性電極の1つであるCorning NAS 11-18電極を選んで実験を行った。実験方法の概略はFig. 5-1に示したように2つの液だめを電極セルから高さ約1 mの所に置いておき、この落差によって被検液を電極セル内に流し込み、コックの切り替えによって両液の交換をすばやく行った。電極セルは、電極先端のガラス感応膜部分がわずかの液量で接触できるようにリング状のシリコーンゴムパッキングで図のように閉じ、液の交換が迅速に行えるように作成した。

一方の液だめにはバックグラウンド溶液として pH 7.2, イオン強度 0.005 M のトリス緩衝液を入れ, 他方の液だめにはバックグラウンド溶液に被検陽イオンを加えたものを入れ, 相互の液を急速に切り替えた後の電位の時間的変動を追跡した。被検液の流量は大きくなるほど同じ陽イオン濃度の変化に対する電位の瞬間的飛躍も大きくなるが, 1.5 ml/s 以上ではほぼ一定化するので流量は 2 ml/s とした。電位の追跡にはオシロスコープは必要でなく, コーニング社製デジタル 112 pH メーターで十分可能であった。この電位差計の応答時間は 10 ms でありこれをモニタリングに用い, 出力をペンレコーダーにつないで電位の変化を記録させた。本装置において, あらかじめ一方の液を流しておき, 0 ~ 2 ml/s の範囲で流量変化による電位の変動を測定したが, イオン強度 10^{-3} M 以上では変化量最大 0.3 mV であり, 従って, 流動電位はほとんど無視することができた。なお, 本章の実験はすべて室温 25 °C の恒温室で行った。

Fig. 5-2 はナトリウム及びリチウムイオンを被検陽イオンとしたものであり, いずれもイオン選択性電極の通常の応答に見られるように, バックグラウンド溶液のときを基準電位として時間とともに一方的に $[\text{Cation}] = 10^{-5}$ M 又は $[\text{Cation}] = 0$ M のときの平衡電位に近づいてゆくことが分かる。銀インに対しても同様の挙動を示すが, この場合はナトリウムイオンより約 1000 倍選択性が大きいため基準電位からの電位変化も大きくなる。

一方, カリウムイオンを急激に加えると, Fig. 5-3 の A のように電極電位は基準電位から正の方向へすばやくオーバーシュートをした後反転して徐々に減少を示しながら約 20 分後には一定となり $[\text{K}^+] = 10^{-5}$ M の平衡電位に達する。逆にカリウムイオンを取り除くと電位は負の方向へ移行した後徐々にもとの基準電位にもどってゆく。

アンモニウム, ルビジウム, セシウムイオンに対しても同様の挙動を示すことが認められたが, カリウムイオンに比べ更に選択性の小さいこれらイオンの平衡電位における基準電位からの電位差は一層小さくなる。次に 2 価陽イオンに対しては, ほとんどすべてが Fig. 5-3 の A に類似の過渡的電位を発現すること

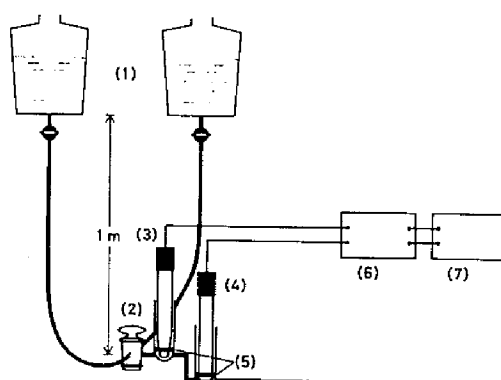


Fig. 5-1 Schematic diagram of test apparatus for monitoring transient response of electrode
(1) Reservoir; (2) Three-way stopcock;
(3) Ion selective glass electrode;
(4) Silver-silver chloride electrode;
(5) Silicone rubber ring; (6) Ion meter;
(7) Recorder

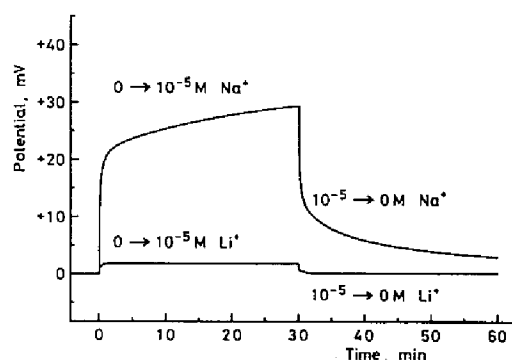


Fig. 5-2 Transient responses of NAS 11-18 electrode to sudden change of Na^+ and Li^+ concentrations in tris buffer of pH 7.2

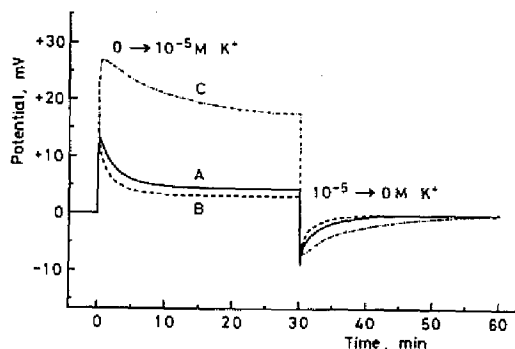


Fig. 5-3 Transient responses of Na^+ -selective glass electrodes to sudden change of K^+ concentration in tris buffer of pH 7.2

A: Corning NAS 11-18; B: Orion 94-11A; C: Domestic product

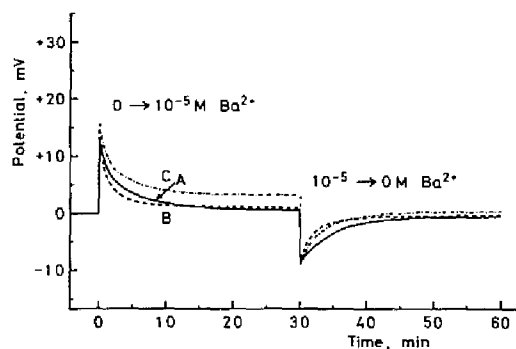


Fig. 5-4 Transient responses of Na^+ -selective glass electrodes to sudden change of Ba^{2+} concentration in tris buffer of pH 7.2

A: Corning NAS 11-18; B: Orion 94-11A; C: Domestic product

を観察したが、鉛、銅イオンの例外を除き、平衡に達すればもとの基準電位にもどりバリウムイオンの例で示した Fig. 5-4 の A のように定常状態におけるこれら 2 価陽イオンの電位応答は見られなくなる。

なお、ランタン、アルミニウムイオンのような 3 価陽イオンについても類似の応答を示すことが認められたが、本章の実験では水素イオンに対する応答性をなるべく小さくするために比較的高い pH レベルで測定しなければならず、この場合水酸化物の溶解度積の小さい 2 価や 3 価陽イオンは溶液中での実際の活量が把握しにくくなり、定量的な扱いができなくなるので調査の対象からは取り除いた。

Fig. 5-3 の A 及び Fig. 5-4 の A に見られるコーニング社製ナトリウムイオン選択性ガラス電極の過渡応答現象が他の銘柄のものについても見られるかどうかを確かめるため、Orion 社製及び代表的な国内メーカーのものをを用い、カリウム及びバリウムイオンについて同様の実験を行った。Orion 社製電極は第 4 章で述べたようにナトリウムイオン迅速応答性を示し、そのガラス組成は公表されていないが 1 価陽イオンに対する選択係数の実測値から NAS 11-18 と近似の組成であると推定されているものである。又国内メーカーの電極のガラス組成は NAS 11-18 と同じであると称されている。Fig. 5-3 の B は Orion 社製、C は国内メーカー電極のカリウムイオンに対する応答パターンでありいずれも Corning 社製電極と共通の性格を示すことが分かった。しかし、電極 B は電極 A に比べ電位飛躍のピークは同程度であるが、その後の過渡電位の消滅は幾分速く、速やかに平衡電位に達して、カリウムイオンに対してもナトリウムイオンと同様の迅速応答性が裏付けられている。一方、電極 C は最初の電位変化が大きく、電位がピークに達した後徐々に反転しながら平衡電位に近づいてゆき、かつ定常状態においてもバックグラウンド溶液の基準電位からの電位差は大きく、このことからカリウムイオンに対しては他の銘柄と異なり、かなり大きな選択性を有することが認められた。

Fig. 5-4 に示すように、バリウムイオンに対する応答では電極 C の選択係数が電極 A、B にかなり近くなることの外ほぼ類似の結果が得られた。Fig. 5-3, 5-4 から、Corning 社製電極が他の銘柄に比べ穏当な応答パターンを示すことが分かり、以下の実験では Corning NAS 11-18 をナトリウムイオン選

択性電極の代表として使用した。

5.1.2 1価陽イオン選択性ガラス電極の応答パターン

Corning NAS 27-4 電極では Fig. 5-5 に示すように、カリウムやバリウムイオンに対してはもちろん、その他調査した陽イオン種についても Fig. 5-3, Fig. 5-4 に見られるような過渡電位は発現せず、一方的に平衡電位に到達した。なお、NAS 27-4 電極ではバリウムイオンに対して、定常状態においてもわずかではあるが基準電位からの電位変化が見られバリウムイオンに対して若干の選択性を有することが認められる。このことは、NAS 11-18 電極に比べ有効陰イオン性電界強度の小さな NAS 27-4 電極では2価陽イオンに対してわずかではあるが選択性を示すであろうという Eisenman の指摘を裏付けている。

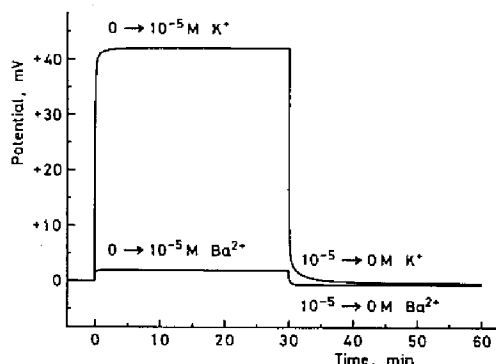


Fig. 5-5 Transient responses of Corning NAS 27-4 electrode to sudden change of K^+ and Ba^{2+} concentrations in tris buffer of pH 7.2

5.1.3 pH ガラス電極の応答パターン

水素イオンの濃度変化に対する pH ガラス電極の電位変化は当然 Fig. 5-2, Fig. 5-5 と同じ応答パターンになる。又、pH ガラス電極は pH の高い範囲ではアルカリ誤差原因となるナトリウムイオン応答を示すが、Karlberg⁵⁰⁾ は pH ガラス電極がナトリウムイオンに対して Fig. 5-3, Fig. 5-4 と類似の過渡応答を示すことを観察している。そこで、本章の実験においても Corning 476024 pH 電極を用い 0.01 M ジイソプロピルアミン (pH 11.5) をバックグラウンド溶液として同様にナトリウムイオン濃度を変化させ電極電位の変動を追跡したところ、Fig. 5-6 に見られるように極めて短時間内ではあるが過渡電位を発現することが確認された。なお、ナトリウム以外の陽イオンでは選択係数が極めて小さいため $0 \rightarrow 10^{-1}$ M の濃度変化に対してもまったく電位変化を観察することはできなかった。

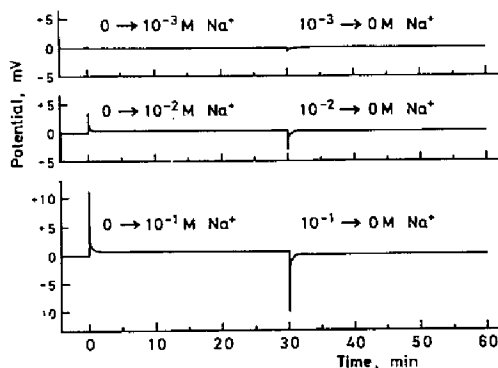


Fig. 5-6 Transient responses of Corning 476024 pH electrode to sudden change of various Na^+ concentrations in 0.01 M diisopropylamine solution

5.2 NAS 11-18 電極の陽イオンに対する過渡応答電位の測定

5.2.1 1価陽イオンに対する過渡応答とその消滅速度

バックグラウンド溶液としてナトリウムイオン濃度 10^{-3} M に調整した pH 5.3 の酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液を用い、一方これにナトリウム以外の陽イオンを加え濃度を 10^{-3} M にしたものを被検液として、前者から後者へ切り替えたとき、又その逆のときに発現する過渡応答電位を測定した。更に、過渡電位の消滅速度のパラメーターとして、電位飛躍がピークから平衡電位に達する電位変化の半分まで復帰するに要する時間を半減期として $t_{1/2}$ を求め、これで消滅速度を比較した。1価陽イオンについて得られた結果を Table 5-1 に示し、過渡電位の大きさの序列を Table の下に表した。

Table 5-1 Instantaneous electrode responses to monovalent cations in acetate buffer of pH 5.3 containing 10^{-3} M Na⁺

Monovalent cation	0 \rightarrow 10^{-3} M		10^{-3} \rightarrow 0 M	
	Response (mV)	$t_{1/2}$ (s)	Response (mV)	$t_{1/2}$ (s)
K ⁺	+28.1	34	-25.2	26
	+28.7	36	-25.8	24
NH ₄ ⁺	+18.8	25	-17.2	23
	+19.2	27	-17.6	25
Rb ⁺	+28.2	29	-24.6	24
	+28.5	26	-24.5	23
Cs ⁺	+23.1	22	-20.0	21
	+23.8	20	-19.6	21

$t_{1/2}$: Time for restoring one half of the distance from the peak point to the equilibrium potential;

Magnitude of the transient responses: NH₄⁺ < Cs⁺ < Rb⁺, K⁺

ガラス膜表面の履歴状態が同じ程度であるように留意すれば Table 5-1 に見られるように、それぞれのイオンに対する過渡電位はかなり良い再現性を示すことが分かる。それぞれのイオンを加えたときと取り除いたときの過渡電位の絶対値は必ずしも一致していないが、これは電位飛躍のピークに達する時間が両者の間で若干異なるためである。 $t_{1/2}$ の値で表した過渡電位の消滅速度は過渡電位の小さいものほど大きくなっている。

次に、 10^{-3} M のナトリウムイオンを含むトリス緩衝液をバックグラウンド溶液とし、これを基準にしてカリウムイオン濃度をいろいろに変えたときの電位の変動の様子を Fig. 5-7 に示した。

バックグラウンド溶液からの濃度変化が大きくなるにつれ $t_{1/2}$ の値は小さくなり、従って過渡応答の消滅速度は大きく、 10^{-2} M では逆に $t_{1/2}$ の値は大きくなっている。これはカリウムイオンに対する Nernst 応答がこのあたりから顕著に現われはじめるためと考えられる。

Fig. 5-7 で得た過渡電位の値と、更にいろいろにカリウムイオン濃度を変化させたときの値を Table 5-2 に示した。

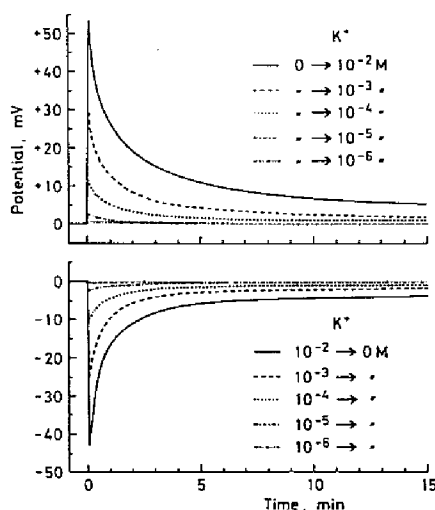


Fig. 5-7 Transient responses of NAS 11-18 electrode to sudden change of varying concentration of K^+ in tris buffer of pH 7.2 containing 10^{-3} M Na^+

Table 5-2 Instantaneous electrode responses to sudden change of varying concentration of K^+ in tris buffer of pH 7.2 containing 10^{-3} M Na^+

K^+	Response (mV)	$t_{1/2}$ (s)	K^+	Response (mV)	$t_{1/2}$ (s)
$0 \rightarrow 10^{-7}$ M	0	—	$10^{-7} \rightarrow 0$ M	0	—
" $\rightarrow 10^{-6}$ "	+0.6	97	$10^{-6} \rightarrow$ "	-0.5	96
" $\rightarrow 10^{-5}$ "	+3.2	50	$10^{-5} \rightarrow$ "	-2.8	54
" $\rightarrow 10^{-4}$ "	+12.4	34	$10^{-4} \rightarrow$ "	-10.4	34
" $\rightarrow 10^{-3}$ "	+30.2	33	$10^{-3} \rightarrow$ "	-25.3	26
" $\rightarrow 10^{-2}$ "	+55.8	42	$10^{-2} \rightarrow$ "	-43.7	28
$10^{-6} \rightarrow 10^{-3}$ "	+29.3	37	$10^{-3} \rightarrow 10^{-6}$ M	-25.6	28
$10^{-5} \rightarrow 10^{-3}$ "	+26.5	36	$10^{-3} \rightarrow 10^{-5}$ "	-13.9	29
$10^{-4} \rightarrow 10^{-3}$ "	+17.9	37	$10^{-3} \rightarrow 10^{-4}$ "	-16.4	32

これによると、例えば $0 \rightarrow 10^{-6}$ M のカリウムイオン濃度変化に対する過渡電位の値 +0.6 mV と $10^{-6} \rightarrow 10^{-3}$ M のときの値 +29.3 mV の和はちょうど $0 \rightarrow 10^{-3}$ M の濃度変化に対するときの過渡電位の値 +30.2 mV に対応しており、同様に $0 \rightarrow 10^{-5}$ M と $10^{-5} \rightarrow 10^{-3}$ M の値の和も $0 \rightarrow 10^{-3}$ M のときの値に一致している。このことから濃度変化に対する過渡電位の大きさは加成性を有していることが結論づけられた。

5.2.2 2価陽イオンに対する過渡電位とその消滅速度

著者はさらに Table 5-1 と同様の実験を 2 価陽イオンについて行い、得られた結果を Table 5-3 に示した。

Table 5-3 Instantaneous electrode responses to divalent cations in acetate buffer of pH 5.3 containing 10^{-3} M Na^+

Divalent cation	$0 \rightarrow 10^{-3}$ M		$10^{-3} \rightarrow 0$ M	
	Response (mV)	$t_{1/2}$ (s)	Response (mV)	$t_{1/2}$ (s)
Mg^{2+}	+11.7	2	-11.8	5
	+12.2	3	-12.6	5
Ca^{2+}	+15.3	3	-13.5	12
	+14.6	5	-13.2	13
Sr^{2+}	+15.5	6	-13.8	16
	+16.7	6	-15.0	14
Ba^{2+}	+21.2	11	-17.2	22
	+20.1	16	-15.9	26
Co^{2+}	+13.6	2	-13.2	4
	+13.5	3	-14.2	5
Cu^{2+}	+17.0	7	-17.4	9
	+16.5	7	-17.5	10
Ni^{2+}	+13.6	2	-13.4	5
	+13.8	3	-13.3	5
Zn^{2+}	+13.2	4	-13.2	6
	+13.8	3	-14.0	6
Mn^{2+}	+14.2	2	-14.4	5
	+15.1	2	-15.1	4
Cd^{2+}	+16.3	3	-15.7	8
	+15.7	4	-15.0	8
Pb^{2+}	+35.0	29	-25.2	46
	+38.0	28	-25.9	49

Magnitude of the transient responses: $\text{Mg}^{2+} < \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Mn}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Cd}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Ba}^{2+} < \text{Pb}^{2+}$

2 価陽イオンでは過渡電位の消滅速度は 1 価陽イオンに比べかなり大きく、急速に平衡電位に近づいてゆくことが分かる。又、過渡電位の大きさの序列はアルカリ土類金属イオンに関して見ればアルミノけい酸ガラスの選択係数の序列 ($\text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$) と一致する結果が得られている。

Fig. 5-8 は Fig. 5-5 の実験をバリウムイオンについて行ったもので、バックグラウンド溶液からの濃度変化の小さいところではカリウムイオンよりもむしろ過渡電位の発現は大きくなっている。又、カリウムイオンと同様に濃度変化が大きくなるほど $t_{1/2}$ の値は小さくなるが、 10^{-2} M のあたりではカリウムイ

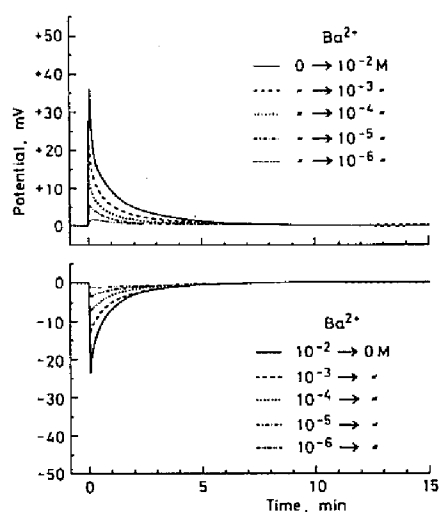


Fig. 5-8 Transient responses of NAS 11-18 electrode to sudden change of varying concentration of Ba^{2+} in tris buffer of pH 7.2 containing 10^{-3} M Na^{+}

Table 5-4 Instantaneous electrode responses to sudden change of varying concentration of Ba^{2+} in tris buffer of pH 7.2 containing 10^{-3} M Na^{+}

Ba^{2+}	Response (mV)	$t_{1/2}$ (s)	Ba^{2+}	Response (mV)	$t_{1/2}$ (s)
$0 \rightarrow 10^{-7}$ M	0	—	$10^{-7} \rightarrow 0$ M	0	—
" $\rightarrow 10^{-6}$ "	+1.5	70	$10^{-6} \rightarrow$ "	-1.1	89
" $\rightarrow 10^{-5}$ "	+5.3	34	$10^{-5} \rightarrow$ "	-3.5	56
" $\rightarrow 10^{-4}$ "	+11.8	24	$10^{-4} \rightarrow$ "	-7.4	43
" $\rightarrow 10^{-3}$ "	+20.4	16	$10^{-3} \rightarrow$ "	-13.3	36
" $\rightarrow 10^{-2}$ "	+36.1	11	$10^{-2} \rightarrow$ "	-24.3	20
$10^{-6} \rightarrow 10^{-3}$ "	+18.7	18	$10^{-3} \rightarrow 10^{-6}$ M	-13.5	31
$10^{-5} \rightarrow 10^{-3}$ "	+14.1	17	$10^{-3} \rightarrow 10^{-5}$ "	-11.9	25
$10^{-4} \rightarrow 10^{-3}$ "	+8.9	15	$10^{-3} \rightarrow 10^{-4}$ "	-7.5	19

オンと異なり選択性が一層小さいため $t_{1/2}$ の値は 10^{-3} M の場合より更に小さくなっている。

バリウムイオンについて Table 5-2 と同様の測定を行うと Table 5-4 のようになり、この場合でも濃度変化に対する過渡電位の大きさは加成性を保っていることが認められた。

5.3 過渡応答現象の解釈

ナトリウムイオン選択性ガラス電極の過渡応答現象はこれまでに Friedman らがカリウムイオンで観察しており、又、類似の現象が Rechnitz らによっても指摘されている。これらの現象について Eisenman は次のような概念的な解釈を下している。ガラス電極膜の表面にはカリウムイオンに対して選択性の大きな水和層が、ガラス内部とは異なった性質を持って形成されており、カリウムイオンは最初イオン交換によって速やかに水和層内に取り込まれる結果電極は一時的にカリウムイオンに対する応答を示すが、その後はナトリウムイオンに比べガラス膜内部での易動度が小さいため内部へ拡散してゆくことができず、このため定常状態に到達すれば結局電極はナトリウムイオンに対して大きい選択透過性を持つガラス膜内部の性質に支配されてしまうとしている。この解釈を援用しながら更に若干の考察を發展させて Fig. 5-3, Fig. 5-4 の形の過渡応答現象の説明を試みた。

今、Fig. 5-9 において試料溶液中 1 価陽イオン A の活量が a_1 、内部溶液のそれが a_2 で平衡状態にあるとき、第 2 の 1 価陽イオン B が活量 b_1 で試料溶液中に添加されたとすると、これに接する水和層表面が B により一部イオン交換され、水和層内の陰イオン性交換基のイオン交換平衡定数 K の大きさに支配されて水和層内表面層にそれぞれの活量 a_1' 、 b_1' が得られ、試料溶液

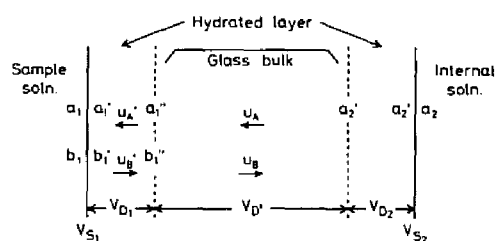


Fig. 5-9 Schematic diagram of glass membrane immersed in ionic solutions

と水和層、及び水和層とガラス膜内部のそれぞれの界面で準静的に熱力学的平衡が成り立つものとする。このとき試料溶液側のガラス膜の界面電位 V_{S1} をイオン種 A について書き表せば、

$$V_{S1} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_1'} + \text{const} \quad \dots\dots\dots (5.1)$$

で表される。又、内部溶液側の界面電位 V_{S2} は、これに接する水和層内のイオン A の活量を a_2' とするとき、

$$V_{S2} = -\frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_2'} - \text{const} \quad \dots\dots\dots (5.2)$$

となる。

一方拡散電位に関しては、これを試料溶液及び内部溶液に接する水和層内の拡散電位 V_{D1} 、 V_{D2} と、ガラス膜内部の拡散電位 $V_{D'}$ とに分割して考えると、それぞれの拡散電位は次のように表される。

まず試料溶液側の水和層内の拡散電位は、

$$V_{D1} = \frac{RT}{F} \left[\ln \left\{ a_1' + \left(\frac{u_{B'}}{u_{A'}} \right) b_1' \right\} - \ln \left\{ a_1'' + \left(\frac{u_{B'}}{u_{A'}} \right) b_1'' \right\} \right] \quad \dots\dots\dots (5.3)$$

ここで、 a_1'' 、 b_1'' 、 $u_{A'}$ 、 $u_{B'}$ は Fig. 5-9 に示したようにそれぞれ試料溶液側の水和層とガラス膜

内部の境界でのイオン A, B の活量及び水和層内易動度であり、又標準化学ポテンシャルは水和層内及びガラス膜内部の位置に無関係に一定とした。ナトリウムイオン選択性ガラス電極では水和層の厚さは極めて薄く 10\AA 程度とされており、定常状態では水和層内のイオンは均一に分布しており活量こう配は存在しないとみなせるから内部溶液側の水和層内の拡散電位 V_{D_2} は、

$$V_{D_2} = 0 \quad \dots\dots\dots (5.4)$$

となる。ガラス膜内部の拡散電位 $V_{D'}$ は、

$$V_{D'} = \frac{RT}{F} \left[\ln \left\{ a_1'' + \left(\frac{u_B}{u_A} \right) b_1'' \right\} - \ln a_2' \right] \quad \dots\dots\dots (5.5)$$

で表される。ここで、 u_A, u_B はイオン A, B のガラス膜内部での易動度である。

従って、ガラス電極電位 V は式 (5.1) ~ (5.5) の総和で表され、内部溶液濃度は不変であるから、これらの定数項をまとめると結局次のようになる。

$$V = \frac{RT}{F} \left[\ln \frac{a_1}{a_1'} + \ln \left\{ a_1' + \left(\frac{u_B'}{u_A'} \right) b_1' \right\} - \ln \left\{ a_1'' + \left(\frac{u_B'}{u_A'} \right) b_1'' \right\} \right. \\ \left. + \ln \left\{ a_1'' + \left(\frac{u_B}{u_A} \right) b_1'' \right\} \right] + \text{const} \quad \dots\dots\dots (5.6)$$

ここでもし試料溶液中に第 2 のイオン B が存在しなければ $b_1' = b_1'' = 0$ となるから式 (5.6) は、

$$V = \frac{RT}{F} \ln a_1 + \text{const} \quad \dots\dots\dots (5.7)$$

となり、電極電位は試料溶液中のイオン A の活量 a_1 のみによって決まる。これは NAS 11-18 電極をナトリウムイオン単独溶液に浸漬した場合に相当する。

イオン B の添加によって水和層の表面層でイオン交換が行われ速やかに平衡が完成に近づくが、 a_1'' と b_1'' はまだ添加前とはほとんど変わらないから電位の変化は式 (5.6) の右辺 [] 内 4 対数項のうち第 1 項と第 2 項の和として現れる。この第 1 項と第 2 項の和 v をイオン交換平衡定数

$$K = \frac{a_1 \cdot b_1'}{a_1' \cdot b_1} \quad \dots\dots\dots (5.8)$$

を用いて試料溶液中の活量で表すと、

$$v = \frac{RT}{F} \ln \left\{ a_1 + K \left(\frac{u_B'}{u_A'} \right) b_1 \right\} \quad \dots\dots\dots (5.9)$$

となり、電極電位 V は $K (u_B' / u_A')$ の大きさに依存して速やかに増大する。水和層の表面層でイオン交換が行われた後イオン B は水和層内部へ、A は表面へ拡散してゆき、 $a_1'' \rightarrow a_1', b_1'' \rightarrow b_1'$ となるにつれ、 $(u_B' / u_A') > (u_B / u_A)$ であれば式 (5.6) の第 3 項と第 4 項の和は小さくなり、 V は反転して減少の方向をとる。最終的には $a_1'' = a_1', b_1'' = b_1'$ となるから第 2 項と第 3 項の和で表される水和層内の拡散電位は消滅してしまい式 (5.6) は、

$$V = \frac{RT}{F} \ln \left\{ a_1 + K \left(\frac{u_B}{u_A} \right) b_1 \right\} + \text{const} \quad \dots\dots\dots (5.10)$$

の形で表され、平衡電位は $K(u_B/u_A)$ が決定する。

ナトリウムイオン溶液をバックグラウンドとしてカリウムイオンを加えた場合について考えると、水和層内で $K_{K^+/Na^+} (u_{K^+}/u_{Na^+})$ はかなり大きく、このため式(5.9)による初期の電位の発現は大きいガラス本体中では (u_{K^+}/u_{Na^+}) が著しく小さいため、式(5.6)の電位はやがて減少の方向をとり、最後に式(5.10)の値で平衡する。この経過は Fig. 5-3 の A の形の過渡応答を良く説明している。又、バリウムイオンの例ではガラス本体中で $(u_{Ba^{2+}}/u_{Na^+})$ がほとんどゼロと考えられ、式(5.10)の平衡電位ではバリウムイオンを加える前の電位式(5.7)と同じ値に復帰し、この状態は Fig. 5-4 の A の形に表される。なお、Fig. 5-3, Fig. 5-4 ではナトリウムイオンを含まない pH 7.2 の緩衝液をバックグラウンドとしており、従って Fig. 5-9 のイオン A は又水素イオンとみなすことができる。すなわち、ナトリウムイオン選択性ガラス電極では水素イオンもナトリウムイオンと同様、カリウムやバリウムイオンなどに比べガラス膜内部への選択透過性が大きいため、ナトリウムイオンをバックグラウンド溶液としたときと同じ解釈によって Fig. 5-3, Fig. 5-4 の過渡電位が発現するものと考えられる。

ところで、Fig. 5-9 に示した水和層とガラス膜内部は実際には明確な境界で区別されているものではなく、水和の程度は電極表面から深くなるにつれ漸次小さくなっているものと推定される。従って、水和層はイオン A, B に対して均一な性質を持っておらず、易動度の比も電極表面から $(u_B/u_A) \rightarrow (u_B/u_A)$ と連続的に変化してゆくと考えられるが、説明を簡便にするため水和層内では一定としたもので、式(5.9)のなかに示される易動度の比は実際には水和層^{表面層}におけるものと理解される。

一方、NAS 27-4 電極では NAS 11-18 電極と異なり、いずれの陽イオンに対しても Fig. 5-3, Fig. 5-4 に見られるような過渡電位を発現しないが、Eisenman^{2) 51)}によれば NAS 27-4 電極では水和層の深さはガラス膜表面から 10^5 \AA にまで達しており、イオン交換によってガラス膜内に取り込まれた陽イオンはこの深さにまで内部拡散してゆくには長時間を要するとしている。従って、NAS 27-4 電極は NAS 11-18 電極と異なりガラス電極膜を均一な相とみなすことができ、過渡応答は見られないことが理解される。すなわち、式(5.5)で示されるガラス膜内部の拡散電位は有限時間内では一定であり、式(5.3)で示される水和層内の拡散電位との時差発現は起こらないことになる。

pH ガラス電極は又ナトリウムイオンに対して Fig. 5-6 に示す過渡電位を発現するが、この場合の過渡電位は極めて短時間内に消滅する。従って、Fig. 5-6 の実験に用いた pH ガラス電極ではナトリウムイオンの水和層内易動度が大きくイオン交換後すばやくガラス膜内部との境界に達してしまうか、あるいは又ナトリウムイオンが拡散し得る水和層がガラス電極膜表面からごくわずかの範囲に限られており、イオン交換後ナトリウムイオンはほとんどガラス膜内部へ拡散してゆくことなくガラス膜表面に留まっているかのいずれかであると想像される。

本章の実験によってナトリウムイオン選択性ガラス電極は1価陽イオンのみならず、ほとんどの多価陽イオンに対して過渡的ではあるが応答することが明らかとなり、その応答の経過を電極ガラス面の水和層及びガラス本体内の拡散電位の時差発現によるものとして説明した。

第6章 NAS 11-18 電極の多価陽イオンに対する 過渡応答を終点検出に利用する電位差滴定

ナトリウムイオン選択性ガラス NAS 11-18 電極の多価陽イオンに対する応答はその選択係数が極めて小さいために定常状態においてはほとんど見られない。しかしながら、前章で明らかにしたように1価陽イオンのみならずほとんどすべての多価陽イオンに対してもその濃度を急激に変化させたときには電極電位は瞬間的に変動する。この一時的な過渡電位はそれほど大きなものではないため応答電位を計測して直接被検陽イオン濃度を求めることは困難である。しかしながら、多価金属イオンによる沈殿滴定やキレート滴定の際には、当量点近傍での遊離の金属イオン濃度の急激な変化があり、電極電位の過渡応答現象によってこの滴定終点を検知し得ることは十分考えられる。そこで、沈殿滴定の例として NAS 11-18 電極を指示電極としてまずバリウムイオンによる微量硫酸イオンの自動滴定を試みた。水溶液中での滴定では硫酸バリウムの中溶解度積が比較的大きいことから当量点での電位変化はほとんど観察されなかったが、有機溶媒を加えて硫酸バリウムの溶解度積を下げて滴定すれば当量点付近において電位飛躍が得られることが判明した。そして更に滴定条件を検討した結果、70%有機溶媒中の滴定では当量点近傍における突然の電位の増加により、第3章の銀滴定の場合と同様に滴定曲線は鋭い屈折を示し、再現性のある滴定終点が得られた。

次にキレート滴定では、キレート試薬を数種の多価金属イオンでそれぞれ滴定したところ、錯体安定度定数が極めて大きいため水溶液中においても、70%有機溶媒中でのバリウム滴定と類似の滴定曲線が得られた。なお、金属イオンのキレート試薬による直接滴定では滴定曲線は非対称の逆S字形となり明確な終点を得ることは困難である。従って、本法によるキレート滴定では目的金属イオンに過剰のキレート試薬を加えた後目的金属イオンと同じものあるいはこれより安定度定数の低い金属イオンを滴定液とする逆滴定法に応用するのが良いことが分かった。

6.1 硫酸イオンの微量沈殿滴定

6.1.1 滴定操作法

硫酸イオンを含む水溶性試料数mlを100mlのビーカーに正確に量り取り、試料がアルカリ性であれば塩酸を加えて一度酸性とし、酸性であればそのまま0.2Mヘキサミン1mlを加えpH 5~6に調整した後アセトン濃度が約70%となるように水及びアセトンを加え全量50mlにする。一方、指示電極 NAS 11-18 及び参照電極を0.01M塩酸で良く洗浄した後試料液にそう入し、0.005M塩化バリウム標準溶液を用い、滴定速度0.5ml/minで自動滴定を行う。当量点近傍における電位の突然の増加によってチャート紙上に描かれた滴定曲線の屈折点を終点とする。なお、試料液中にアルカリ金属イオンが含まれていれば負の滴定誤差を生ずるため、これは滴定に先だって試料液をイオン交換カラムに通して取り除いておかなければ

ならない。

6.1.2 滴定条件の検討

A) 非水系における滴定曲線 NAS 11-18 電極を用い、pH 5.5 に調整した 0.005 M 硫酸 2.500 ml を 90 % アセトン溶液中で 0.005 M 塩化バリウム溶液を滴定液として自動滴定を行ったところ、Fig. 6-1 に示す滴定曲線が得られた。

Fig. 6-1 はイオン選択性電極を用いた場合の電位差滴定に良く見られる非対称の S 字形滴定曲線を示しており、当量点付近での電位飛躍はそれほど大きくはないが、かなり明りようであることから硫酸イオンの微量定量に利用することが可能と思われ、以下の滴定条件の検討を行った。

なお、Fig. 6-1 における非水溶媒中での電位飛躍が NAS 11-18 電極のバリウムイオンに対する Nernst 応答に基づくものでないことを Fig. 6-2 に示す結果によって確認した。すなわち、塩化バリウム濃度をいろいろに変えた 90 % アセトン溶液中に NAS 11-18 電極を浸し、ほぼ安定電位に達したときの電極電位をそれぞれ読み取り、電位とバリウムイオン濃度の逆数の対数すなわち pBa との関係を表したものが Fig. 6-2 である。比較のため水素、ナトリウム、カリウムイオンについても同様の実験を行った。これから、バリウムイオンに対する Nernst 応答は非水溶媒中においてもほとんどないと考えて良い。又、水素、ナトリウム、カリウムイオンについては水溶液の場合とほぼ同程度の Nernst 応答を示しているが、非水溶媒中では水素イオン活量が低下しているため水素イオンの選択性は水溶液中のときとは逆にナトリウムイオンより小さくなっていることが分かる。

更に、非水溶媒中においても電極がバリウムイオンに対して過渡応答を示すことを次の簡単

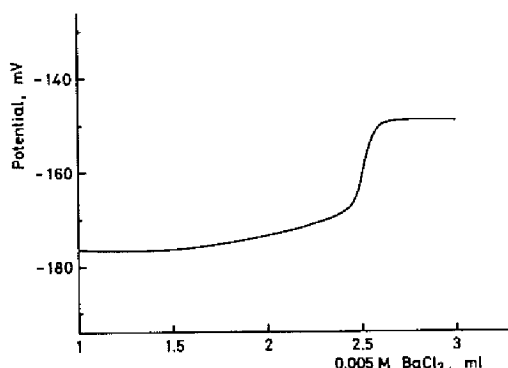


Fig. 6-1 Titration curve of 2.500 ml of 0.005 M SO_4^{2-} with 0.005 M Ba^{2+} in 90 vol% acetone at pH 5.5 using NAS 11-18 electrode

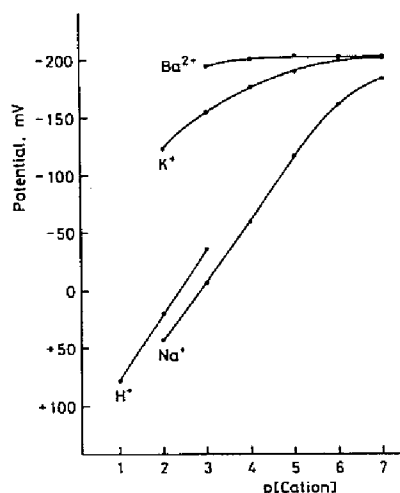


Fig. 6-2 Electrode responses of NAS 11-18 to Na^+ , H^+ , K^+ , and Ba^{2+} concentrations in 90 vol% acetone medium. Solutions containing metal cations are adjusted at pH 5.5.

な実験によって確かめた。すなわち、pH 5.5 の 90 % アセトン溶液を用意し、電極をそう入して電位が安定した後 0.005 M 塩化バリウム溶液をビュレットから 1 滴滴加したときの電極電位の変動を追跡したものが Fig. 6-3 の I である。又、II は水溶液中での実験結果である。

I, II の比較から、非水溶媒中におけるバリウムイオンの過渡応答は水溶液中のものに比べ大きいことが分かる。これは水素イオン活量が非水溶媒中では水溶液中より低下しているため水素イオンに対するバリウムイオンの相対的活量が大きくなることによるものと考えられる。

B) pH の影響 塩酸及びヘキサミン⁵²⁾を用いて 0.005 M 硫酸の pH をいろいろ変え、90 % アセトン溶液として滴定を行った結果を Fig. 6-4 に示す。

これによると、pH 2 では電位飛躍はほとんど見られず、pH 3 より高くなるにつれ電位飛躍も大きくなるが、pH 5 以上では電位飛躍の大きさは同程度となる。又、トリス緩衝液を用いて pH 7 以上で滴定すると電位飛躍の位置は当量点以後にずれてくる。従って、被滴定液の pH は 0.2 M ヘキサミン緩衝液 1 ml を用いて pH 5 ~ 6 付近に調整しておくのが適当である。

C) 有機溶媒の種類と濃度 有機溶媒としてメタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトンを選び、それぞれの 90 % 濃度溶液における滴定曲線を作成した結果は Fig. 6-5 に示すとおりである。

メタノールを用いた場合の電位飛躍は当量点の手前で起こり、又電位飛躍も小さい。他の 3 者はほぼ似通った滴定曲線となっているが、アセトンを用いた場合が若干鋭敏な電位飛躍を示した。

次に、被滴定液のアセトン濃度を変えて滴定した結果を Fig. 6-6 に示した。

これによると、アセトン濃度 90 % では非対称の S 字形滴定曲線となっており、アセトン濃度が低くなるに従って当量点前後の電位飛躍は小さくなるが、滴定曲線は当量点付近までは電極電位が水素イオン濃

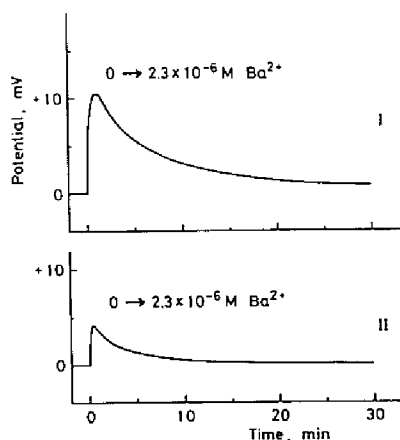


Fig. 6-3 Transient responses of NAS 11-18 electrode to sudden change of Ba^{2+} concentration in 90 vol% acetone medium (I) and aqueous medium (II) at pH 6.5

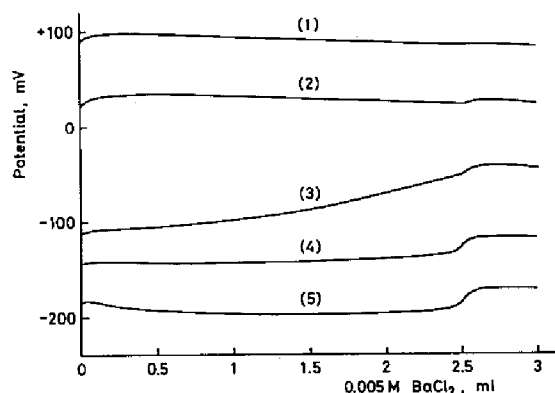


Fig. 6-4 Effect of pH on titration curve of 2.500 ml of $0.005 \text{ M SO}_4^{2-}$ with 0.005 M Ba^{2+} in 90 vol% acetone
(1) pH 2; (2) pH 3; (3) pH 4; (4) pH 5; (5) pH 6

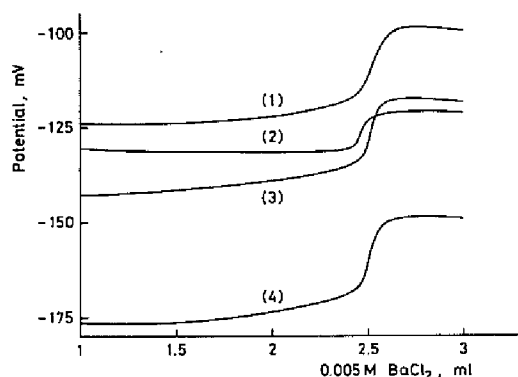


Fig. 6-5 Titration curves of 2.500 ml of 0.005 M SO_4^{2-} with 0.005 M Ba^{2+} in 90 vol% organic solvents at pH 5.5

(1) Isopropanol; (2) Methanol; (3) Ethanol;
(4) Acetone

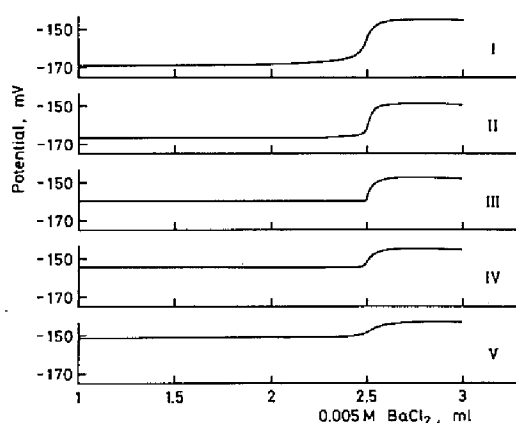


Fig. 6-6 Effect of acetone concentrations on titration curve of 2.500 ml of 0.005 M SO_4^{2-} with 0.005 M Ba^{2+} at pH 5.5

I: 90 vol%; II: 80 vol%; III: 70 vol%;
IV: 60 vol%; V: 50 vol%

度のみに支配されているため電位飛躍はほとんど見られず、当量点付近において突然バリウムイオンに対する過渡応答が起こるようになる。特にアセトン濃度 70 % とした場合、滴定曲線は鋭く屈折し、チャート紙上から直接この屈折点を読み取ることができる。従って、滴定は 70 % アセトン溶液で行うのが良いが、このアセトン濃度を滴定終了まで維持するためにはバリウムイオン標準溶液も 70 % イソプロパノ

Table 6-1 Effect of delivery speed of 0.005 M barium chloride solution against 2.500 ml of 0.005 M sulfuric acid

Delivery speed of titrant (ml/min)	Vol. of 0.005 M BaCl_2 (ml)			Mean vol. (ml)	S.D. (μl)
0.25	2.483	2.488	2.488	2.488	4
	2.478	2.493	2.483		
	2.483	2.488	2.488		
	2.493	2.488	2.493		
	2.488	2.488	2.493		
0.5	2.488	2.493	2.497	2.493	4
	2.497	2.493	2.493		
	2.483	2.493	2.493		
	2.497	2.493	2.497		
	2.497	2.497	2.488		
1	2.502	2.507	2.502	2.500	7
	2.507	2.488	2.498		
	2.502	2.502	2.493		
	2.507	2.498	2.507		
	2.488	2.498	2.502		

ール性としておく必要がある。なお、アセトン濃度 50 % になると電位飛躍はほとんど判別し難くなる。

D) 滴定速度と再現性 滴定速度による本法の終点の再現性を調べるため、Table 6-1 のように滴定速度を変えて繰り返し滴定を行った。

Table 6-1 の結果はいずれも満足すべき再現性を示しているが、総合的にみて、0.5 ml/min が滴定速度として適当であると判断される。又、70 % アセトン溶液においても滴定を連続的に繰り返し行くと、電極応答に多少履歴現象が認められ、終点前から電位が徐々に増加するようになり、終点での明りょうな屈折点を得られなくなる。この影響は滴定開始前に電極を被滴定液の pH より低い 0.01 M 程度の塩酸溶液で洗浄すればほぼ避けられることが分かった。

次に、本法による硫酸イオン量とバリウムイオンの滴加量との直線関係を調べるため、0.005 M 硫酸標準溶液の採取量を段階的に変化させ、6.1.1 の滴定操作法によってそれぞれの滴定値を求めた。その結果を Table 6-2 に示す。

Table 6-2 Titrations of varying volume of 0.005 M sulfuric acid with 0.005 M barium chloride solution

0.005 M H_2SO_4 taken (ml)	Vol. of 0.005 M BaCl_2 (ml)
0.500	0.508
1.000	1.007
1.500	1.496
2.000	1.989
2.500	2.493
3.000	2.981
3.500	3.495
4.000	3.978
4.500	4.477
5.000	4.960
5.500	5.469
6.000	5.972
6.500	6.446
7.000	6.954
7.500	7.458
8.000	7.951
8.500	8.455
9.000	8.943
9.500	9.447
10.000	9.945

$$\text{Linear regression: } y = 0.993x + 0.007; \sqrt{V_{y,x}} = 7 (\mu\text{l})$$

これから、最小二乗法を用いて回帰分析を行い、滴定値の回帰直線からのばらつきとして不偏分散の平方根 $7 (\mu\text{l})$ が得られた。従って、電極のバリウムイオンに対する過渡応答の開始点を本滴定法の終点とすれば試料量と滴定値とは十分良い直線性を保つことが明らかとなった。

6.2 数種金属イオンの微量キレート滴定

6.2.1 滴定操作法

目的金属イオンを含む水溶性試料数mlを100mlのビーカーに正確に量り取り、5ml又は10mlの一定過剰のEDTA-2LiあるいはEDTA-2NH₄標準溶液を加えた後、目的金属イオンと錯体を作り難い有機アミン又はピリジン緩衝液5mlを加えて所定のpH値に調整し、更に水を加えて全量50mlにする。アルカリ土類金属イオンの場合は有機溶媒濃度が70%となるようにエタノール及び水を加えて全量を50mlにする。指示電極としNAS 11-18電極、参照電極に飽和カロメル電極を用い、過剰のEDTAを目的金属イオンあるいはこれより安定度定数の低い金属イオン標準溶液を用い、滴定速度0.5ml/minで逆滴定を行う。

6.2.2 滴定操作の検討

A) pH値とカドミウムイオンのキレート滴定曲線 金属キレートの安定度はpHに支配されており、又NAS 11-18電極は水素イオンに強く応答するから滴定曲線の形は当然被滴定液のpHに依存するものと考えられる。そこでまずEDTAとの安定度が高く、しかも比較的大きな過渡応答を示すカドミウムイオンを選び、pHをいろいろに変えたEDTAの水溶液を0.005Mカドミウムイオン溶液で滴定し、得られた滴定曲線をFig. 6-7に示した。

NAS 11-18電極のアルカリ金属イオンに対する影響を取り除くためEDTA溶液は遊離酸をモノエタノールアミンに溶かしたものを用いた。pH5では滴定中電位の変化はほとんど見られないが、pH6~10の範囲では当量点近傍における突然の電位の飛躍により滴定曲線は鋭く屈折し、滴定終点を容易に読み取ることができる。Cd-EDTAの条件安定度はpH10付近まではpHが高くなるほど大きくなるため⁵³⁾屈折以後の電位飛躍もこれに相当して大きくなっている。これらの滴定曲線は6.1の硫酸イオンのバリウム滴定によるものと類似の形態を示しているが、硫酸バリウムの水中溶解度積がそれ

ほど小さくないためバリウム滴定では非水系でなければ電位飛躍が得られないのに対し、この場合はCd-EDTAの安定度定数が非常に大きいため水溶液中での滴定においても十分な電位飛躍が観察される。エタノールアミン類は多価金属イオンと錯化合物を生成するため緩衝液の濃度を高くすれば当量点以後にお

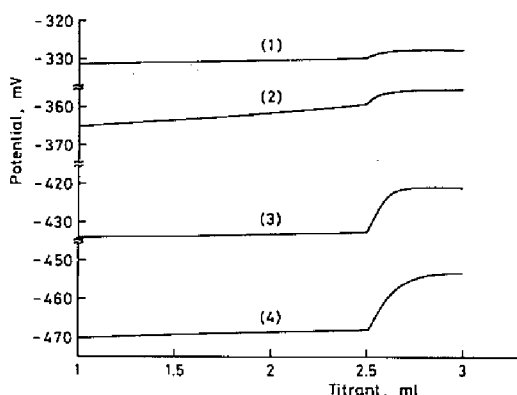


Fig. 6-7 Titration curves of 2.500 ml of 0.005 M EDTA with 0.005 M Cd²⁺ under varying pH values

(1) pH 5 by Hexamine-HCl; (2) pH 6 by Hexamine-HCl; (3) pH 8 by triethanolamine-HCl; (4) pH 10 by monoethanolamine-HCl

ける電位飛躍は抑制される。従って、緩衝液を多量に加えることは望ましくないが、本法の滴定終点の判別は作図法によるものではなく、滴定曲線の屈折点の位置を直接読み取ることにあるから終点前後において pH の変化による多少の電位変化が生じてでも差し支えなく、滴定中厳密に pH を一定に保つておく必要はない。緩衝液として外に 2, 4, 6 - トリメチルピリジン-塩酸, トリス-塩酸緩衝液についても検討を加えたが pH が同じ値であれば Fig. 6-7 に見られる電位飛躍の大きさと特に相違はなかった。

B) 亜鉛, コバルト, 銅, 鉛, ランタンイオンのキレート滴定曲線 キレート滴定法に良く用いられる代表的な 2 価金属イオンとして亜鉛, コバルト, 銅, 鉛イオン及び 3 価金属イオンとしてランタンイオンを選び, Fig. 6-7 と同様の実験を行った。銅イオンはエタノールアミン類との錯体安定度定数が高く, 従って, エタノールアミン系緩衝液を用いれば当量点以後における電位飛躍が著しく抑制されるため, 2, 4, 6 - トリメチルピリジン-塩酸緩衝液を使用した。滴定曲線の屈折点の位置が読み取れる pH の範囲は亜鉛イオンでは 6 ~ 8.5, コバルトイオンでは 6.5 ~ 10, 銅イオンでは 5.5 ~ 9, 鉛, ランタンイオンでは 5.5 ~ 10 であった。最適 pH 値による滴定曲線を Fig. 6-8 に示す。

更に, それぞれの金属イオン濃度を 10 倍に希釈して 0.0005 M を滴定液としたときの滴定曲線を Fig. 6-9 に示した。

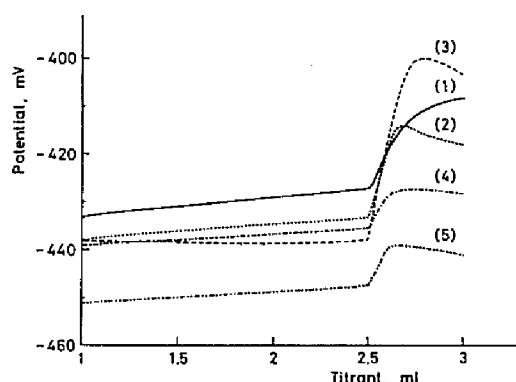


Fig. 6-8 Titration curves of 2.500 ml of 0.005 M EDTA with 0.005 M polyvalent cations
(1) Cu^{2+} , pH 8 by 2,4,6-trimethylpyridine-HCl;
(2) La^{3+} , pH 8 by triethanolamine-HCl;
(3) Pb^{2+} , pH 8 by triethanolamine-HCl;
(4) Zn^{2+} , pH 8 by triethanolamine-HCl;
(5) Co^{2+} , pH 8.5 by triethanolamine-HCl

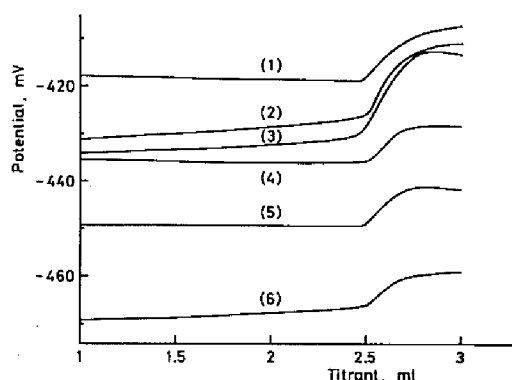


Fig. 6-9 Titration curves of 2.500 ml of 0.0005 M EDTA with 0.0005 M polyvalent cations
(1) Cu^{2+} , pH 8 by 2,4,6-trimethylpyridine-HCl;
(2) La^{3+} , pH 8 by triethanolamine-HCl;
(3) Zn^{2+} , pH 8 by triethanolamine-HCl;
(4) Pb^{2+} , pH 8 by triethanolamine-HCl;
(5) Co^{2+} , pH 8.5 by triethanolamine-HCl;
(6) Cd^{2+} , pH 10 by monoethanolamine-HCl

終点での滴定曲線の屈折はかなり鈍化してくるがおおよその終点の判別はこの濃度の範囲でもなお可能である。

C) アルカリ土類金属イオンのキレート滴定曲線 アルカリ土類金属イオンは EDTA との安定度定数が小さいため水溶液中における滴定では当量点の手前から電位変化が現われ滴定曲線の屈折は鈍くなり, pH を 10 に上げて明りょうな終点を得ることは困難となる。これは非水系で滴定を行うことになり

改善され、特に EDTA との安定度定数が比較的大きいカルシウムイオンでは Fig. 6-10に見られるように明りょうな屈折点が得られるようになる。バリウムイオンでは 70 %エタノール溶液中でもなお屈折点は若干鈍くなっているが、これはバリウムイオンとの安定度定数が EDTA よりも大きい Cy DTAを使用するか、ジイソプロピルアミン等の強塩基アミン類を緩衝液に用いて pH を高くすることにより更に改善されるものと考えられる。

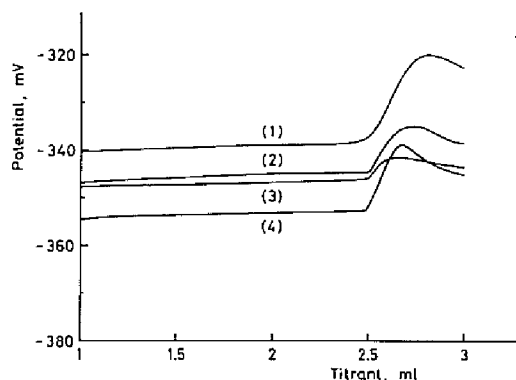


Fig. 6-10 Titration curves of 2.500 ml of 0.005 M EDTA with 0.005 M alkaline earth metal ions in 70 vol% ethanol solvent at pH 10
(1) Ba^{2+} ; (2) Ca^{2+} ; (3) Mg^{2+} ; (4) Sr^{2+}

D) 共存 1 価陽イオンの許容濃度 1 価陽

イオンが滴定曲線に及ぼす影響を調べるため

EDTA 溶液にナトリウム、カリウム、リチウム及びアンモニウムイオンのそれぞれを加え、滴定液には過渡応答の比較的大きなカドミウムイオンと比較的小さなコバルトイオンを選びそれ

それぞれについて滴定を行った。1 価陽イオン濃度が高くなるにつれ滴定曲線は pH を低くした場合と同じように屈折点の位置は変化しないが屈折以後の電位飛躍は抑制され、Table 6-3 に掲げた濃度以上では

Table 6-3 Tolerable concentration of coexisting monovalent cations in titration of EDTA with metal cations

Titrant	Concentration (M)			
	Na^+	K^+	Li^+	NH_4^+
Co^{2+}	2×10^{-3}	1×10^{-3}	1×10^{-2}	5×10^{-3}
Cd^{2+}	2×10^{-3}	2×10^{-3}	1×10^{-2}	1×10^{-2}

はや電位飛躍は観察されず滴定曲線の屈折点を読み取ることは不可能となる。

E) カドミウムイオンの EDTA による直接滴定 カドミウムイオンを 0.005 M EDTA 溶液で直接滴定を行ったところ、Fig. 6-11 に示すように当量点付近では非対称の逆 S 字形のような滴定曲線が得られた。

Fig. 6-7 の逆滴定のように当量点近傍での過剰のカドミウムイオンの発現によって滴定曲線が屈折を示すのとは異なり、遊離のカドミウムイオンの急激な減少によっても、既にイオン交換によって電極膜表面の水和層内に取り込まれているカドミウムイオンの電極界面に対する供給が継続され、電位応答が突然消滅してしまうものではないため、このような非対称の逆 S 字形曲線になるものと考えられる。このことから、直接滴定法では滴定曲線が非対称の逆 S 字形となることと、多価陽イオンに対する電極の過渡応答がそれほど大きいものではないため電位飛躍が小さいこととの理由で、再現性のある終点を得ることはや

や困難であると思われる。

F) 滴定精度 EDTA 標準溶液の作製に遊離酸を用いることは水に難溶性であるため不便である。しかし、Table 6-3 の結果からリチウムあるいはアンモニウムイオンが比較的高濃度で共存していても滴定曲線の屈折点は読み取れるから、EDTA のリチウムあるいはアンモニウム塩を使用するのが便利である。0.005 M EDTA-2Li 標準溶液 2.500 ml とり、0.005 M カドミウムイオン標準溶液で繰り返し滴定して終点の再現性を求めたところ Table 6-4 の結果が示すように、滴定値のばらつきとして標準偏差 8 (μ l) と精度良い値が得られた。

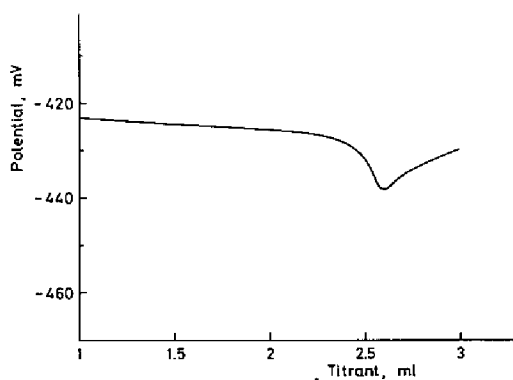


Fig. 6-11 Titration curve of 2.500 ml of 0.005 M Cd^{2+} with 0.005 M EDTA at pH 8

Table 6-4 Repeated titrations of 2.500 ml of 0.005 M EDTA-2Li with 0.005 M Cd^{2+}

Vol. of 0.005 M Cd^{2+} (ml)					Mean vol. (ml)	S.D. (μ l)
2.485	2.480	2.490	2.500	2.490	2.491	8
2.485	2.495	2.495	2.510	2.490		
2.495	2.480	2.485	2.495	2.490		

Table 6-5 は EDTA 量とカドミウム滴定量との直線関係を求めたもので、実験結果から最小二乗法を用いて回帰分析を行い、滴定値の回帰直線からのばらつきとして不偏分散の平方根 8 (μ l) を得た。

Table 6-5 Titrations of varying volume of 0.005 M EDTA-2Li with 0.005 M Cd^{2+}

0.005 M EDTA-2Li taken (ml)	Vol. of 0.005 M Cd^{2+} (ml)
0.500	0.510
1.000	1.010
1.500	1.495
2.000	1.990
2.500	2.485
3.000	2.975
3.500	3.475
4.000	3.985
4.500	4.475
5.000	4.950

Linear regression: $y = 0.989x + 0.015$; $\sqrt{V_{y,x}} = 8 (\mu\text{l})$

又、一定量のカドミウムイオン溶液に過剰の EDTA 溶液を加えた後 0.005 M カドミウムイオン標準溶液で滴定を行っても終点の再現精度に変化はなく、更にこの溶液をカドミウムイオンの代わりに亜鉛イオンで滴定を行っても滴定曲線は EDTA 溶液を直接亜鉛イオンで滴定したものと特に相違は見られなかった。従って、本法は試料溶液に一定過剰のキレート試薬を加えた後試料イオンあるいはこれより安定度定数の低い金属イオンを滴定液とする逆滴定による金属イオンの微量定量に適していると考えられる。

第7章 フラスコ燃焼法を併用する有機微量分析への応用

陽イオン選択性ガラス電極の有機微量分析への応用例として、有機物質中のナトリウム、カリウム、ハロゲン及びカルシウムをフラスコ燃焼法^{54)~56)}によって定量した。すなわち、有機試料をフラスコ中で分解し、ナトリウム及びカリウムはそれぞれナトリウムイオン選択性電極と1価陽イオン選択性電極を用い直接電位差法で、ハロゲン及びカルシウムはナトリウムイオン選択性電極を指示電極としてそれぞれ銀滴定法及びキレート滴定法によって定量した。フラスコ燃焼法は濾紙に包み込んだ試料を白金ホルダーに取り付け、吸収液を入れて酸素を満たしたフラスコ内で試料を瞬間的に焼却し、吸収液中の目的成分を適当な方法で定量するものである。

有機物質中のナトリウム及びカリウムの微量定量は従来試料を空気又は酸素気流中で焼却して得た灰分を水に溶解するか、ケルダール分解あるいはカリウス封管法によって湿式分解した後前者は酢酸ウラニル亜鉛を加えナトリウム塩として、後者はヘキサクロロ白金酸を加えカリウム塩として沈殿させる重量法^{57), 58)}が良く用いられてきたが、操作がはなざつなうえ定量値の再現性はあまり高いとは言えない。本章では水を吸収液としてフラスコ燃焼法により試料を分解した後、吸収液を一定体積に希釈し、ナトリウム及びカリウムイオン濃度をそれぞれ該当する電極で測定し、有機化合物中のナトリウム及びカリウムの含有率を求めた。

一方、有機ハロゲンの微量定量はこれまで、フラスコ燃焼後ジフェニルカルバゾンを指示薬とし硝酸第二水銀による目視滴定が良く行われているが、ジフェニルカルバゾンは多くの金属イオンと有色錯化合物を作るため金属含有試料では滴定終点の判別が困難である。そこで第4章で述べたようにナトリウムイオン選択性電極を指示電極に用い、非水溶媒に近い状態で硝酸銀滴定液による自動滴定を行った。

又、有機物質中の微量カルシウムはナトリウムやカリウムと同様に灰化法によって試料を分解後、ピクリン酸を加えカルシウム塩の形にして重量測定する定量法⁵⁹⁾がこれまで主に採用されてきたが、これをフラスコ燃焼により迅速に定量することを試みた。燃焼によって生成した酸化カルシウムを塩酸吸収液に溶解させ、これに一定過剰量のキレート試薬を加えた後ナトリウムイオン選択性電極を指示電極としてカルシウムイオンで逆滴定を行い、第6章で述べたように電極のカルシウムイオンに対する過渡応答現象を利用して滴定終点を求めた。

7.1 直接電位差測定法によるナトリウムの定量

7.1.1 定量操作法

ナトリウムを含む有機試料数mgを濾紙上に正確に量り取る。石英製の試料ホルダーを付けた燃焼フラスコ内に吸収液として水 10ml を入れ、酸素ガスを満たし、試料をその中で焼却する。フラスコをときどき振り混ぜ吸収液を試料ホルダーに良く接触させ、15分後吸収液を水を用いて100ml容量のメスフラスコ

内に完全に洗い込む。トリス緩衝液 10ml を加え、水で標線まで満たす。これを 100ml 容量のビーカーに移し替え、指示電極 (Orion 94-11 A) と参照電極 (ダブルジャンクション型) をそう入し、ビーカーを揺り動かして測定液を数秒間電極になじませ、5 分後電極電位を読み取る。別に、塩化ナトリウム標準溶液で求めた検量線から有機物中のナトリウムの含有量を求める。

試料中のナトリウムの含有率は次式に従って算出する。

$$\text{Na}\% = \frac{\text{Antilog}(-\text{pNa測定値}) \times 2299}{\text{試料量 mg}} \times 100$$

7.1.2 定量結果

一般に燃焼フラスコの試料ホルダーには白金バスケットを使用しているものが多いが、最初これを用いて標準試料の酒石酸ナトリウム 1~10mg を燃焼すると、Fig. 7-1 白丸のようなプロットが得られた。酒石酸ナトリウムを直接フラスコの吸収液に加え、燃焼過程を経ないで同様に処理した測定液は×のプロットを与え、塩化ナトリウム標準溶液で作成した検量線と一致する。このことから白金バスケット中で燃焼したときの酒石酸ナトリウムの分析値は相対誤差として平均 2.8 % 低い値が得られることが分かった。

この負の誤差原因はおそらく、ナトリウムが燃焼時に高温の白金網内に拡散し、吸収液中にナトリウムイオンとして溶け出さないためかと思われる。そこで、白金バスケットの代わりに石英フォークを有する燃焼フラスコを用いて同様に測定値をプロットすると、Fig. 7-1 黒丸のような結果が得られ、ナトリウムの回収率はほぼ 100 % に近づいた。ただし、白金バスケットを用いて作成した検量線も一応の直線性を示しており、これを最小二乗法を用いて回帰分析すると、回帰直線

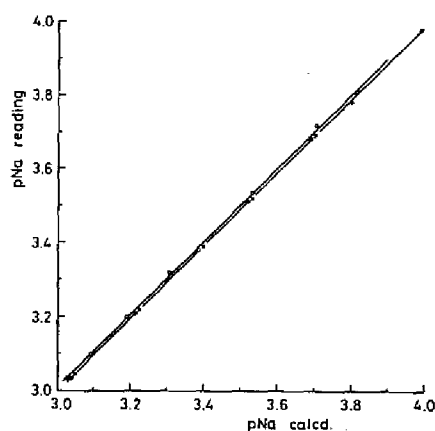


Fig. 7-1 Calibration lines obtained from different types of sample holder in combustion flask

—○— Platinum gauze basket;
—●— Quarts holder;
—×— Standard sample was dissolved directly in absorption liquid without combustion.

からのばらつきとして不偏分散の平方根 0.010 (pNa) を得た。これをナトリウムの理論値に対する相対誤差に換算するとほぼ 2 % となり、従って、試料中のナトリウム含有率が 25 % 以下のもので許容誤差を 0.5 % 程度とするならば通常の白金バスケットを付けた燃焼フラスコを用いて良く、この場合ナトリウム標準試料をフラスコ内で燃焼させて作成した検量線を用いさえすればかなり良い精度で定量し得ると考えられる。

石英製試料ホルダーを付けた燃焼フラスコを用い、ナトリウムを含む数種の標準物質を選び、7.2.1 の定量操作に従って分析した結果を Table 7-1 に示した。

Table 7-1 Microdetermination of sodium in organic substances
using Orion 94-11A electrode

Sample	Amount (mg)	Na (%)		
		Calc.	Found	Dev.
Sodium oxalate	3.841	34.31	34.36	+0.05
	4.058		34.08	-0.27
	4.208		34.49	+0.18
Sodium propionate	3.853	23.93	23.54	-0.39
	4.267		23.77	-0.16
	4.129		23.87	-0.06
Tiron	3.941	13.84	13.88	+0.04
	4.492		13.62	-0.22
	4.286		13.69	-0.15

S.D. = 0.21 (%)

これから、分析誤差のばらつきとして標準偏差 $\sigma = 0.21$ (%) が得られた。Table 7-1 の有機物質は水溶性であり、必ずしもフラスコ燃焼によらずともナトリウムを定量し得るが、燃焼過程を含めた場合の分析誤差を知るためフラスコ燃焼により定量した。

以上の結果から、水に不溶性の有機試料例えば高分子材料、油脂、生物試料中のナトリウムでも精度良く定量し得ると考えられる。

7.2 直接電位差測定法によるカリウムの定量

7.2.1 定量操作法

カリウムを含む有機試料数mgを濾紙上に正確に量り取る。吸収液として水 10 ml を入れ酸素で置換した燃焼フラスコ中で焼却する。焼却後吸収液を白金バスケットに良く接触させるためにときどきフラスコを激しく振り混ぜる。15 分後吸収液を水約 50 ml を用いて 100 ml 容量のメスフラスコに移し替え、トリス緩衝液 10 ml を加え、更に水で全量 100 ml とする。これを 100 ml 容量のビーカーに入れ、指示電極 (Corning NAS 27-4) と参照電極 (ダブルジャンクション型) をそう入し、ビーカーを揺り動かして測定液を数秒間電極になじませてから、更に正確に 10 分後その起電力を測定する。検量線は塩化カリウム又はフタル酸水素カリウム標準溶液で作成したものを用いる。

試料中のナトリウム含有率は次式に従って算出する。

$$K\% = \frac{\text{Antilog}(-\text{pK 測定値}) \times 3910}{\text{試料量 mg}} \times 100$$

7.2.2 定量結果

白金バスケットを試料ホルダーとする燃焼フラスコで焼却したカリウムの回収率を調べるため、カリウムとして $400 \sim 2000 \mu\text{g}$ の範囲でフタル酸水素カリウムを量り取り、一方でフラスコ燃焼を、他方でそのまま標準試料を作りそれぞれの測定値を求めた。これからカリウムの理論値を x 、測定値を y とし、式 (3.13) の α を 0.08×10^{-4} とおいてそれぞれ最小二乗法を用いて回帰分析を行い、検量線として回帰直線 $y = 1.0168x - 0.0531$ 及び $y = 1.0179x - 0.0578$ を得た。2つの検量線を比較するためフタル酸水素カリウム標準溶液を用いた検量線を基準にしてフラスコ燃焼により求めた9回の測定値を処理し、カリウムの回収率を求めると平均 99.78% となり、回帰直線からのばらつきとして不偏分散の平方根 $\sqrt{V_y \cdot x} = 0.003$ (pK) を得た。これをカリウムの理論値に対する相対誤差に換算すると 0.64% となる。従って、ナトリウムと異なり試料ホルダーに白金バスケットを使用しても、燃焼時におけるカリウムの白金内への拡散は無視し得る程度であると考えられる。又、カリウムの含有量が特に高いものでない限り、検量線は塩化カリウム又はフタル酸水素カリウムのような標準溶液を用いて作成したもので十分である。

フタル酸水素カリウム標準溶液を検量に用い、数種のカリウム含有有機試料を分析し、その結果を Table 7-2 に示した。

Table 7-2 Microdetermination of potassium in organic substances using Corning NAS 27-4 electrode

Sample	Amount (mg)	K (%)		
		Calc.	Found	Dev.
Potassium bitartrate	4.362	20.78	20.93	+0.15
	4.150		20.72	-0.06
	4.656		20.94	+0.16
Potassium propionate	3.970	34.86	34.50	-0.36
	4.151		34.88	+0.02
	3.901		34.65	-0.21
Potassium gluconate	3.943	16.69	16.85	+0.16
	4.111		16.79	+0.10
	4.354		16.94	+0.25

S.D. = 0.20 (%)

これから、分析誤差として標準偏差 $\sigma = 0.20$ (%) が得られた。なお、Table 7-2 の実験は、ナトリウムの定量の場合と同様フラスコ燃焼による分析誤差を知るため水溶性のカリウム含有有機標準物質を用いたが、これから当然水に不溶の有機試料中のカリウムもこの許容誤差内で定量し得ると思われる。

7.3 銀滴定法によるハロゲンの定量

7.3.1 定量操作法

有機ハロゲン試料3～6mgを正確に量り取り、沱紙に包み込む。これを水5ml及び5%抱水ヒドラジン5滴を入れた酸素フラスコ内で燃焼させる。少時フラスコを激しく振り混ぜた後約30分放置する。吸収液を50mlのアセトンを用いて100mlのビーカーに移し替え、指示電極(Corning NAS 11-18 又は同等品)及び参照電極(ダブルジャンクション型)をそう入し、直射日光を避けて0.005M硝酸銀標準溶液で自動滴定を行う。あらかじめ0.005M硝酸銀標準溶液のファクターはp-クロル安息香酸のような標準試料を用いて標定しておく。又別に、試料を含まない場合についても同様の操作を行って空試験値を求めておく。

試料中のハロゲンの含有率は次式に従って算出する。

$$X\% = \frac{(\text{試料滴定値ml} - \text{空試験滴定値ml}) \times F \times f_x}{\text{試料量 mg}} \times 100$$

ただし、Fは0.005M硝酸銀標準溶液のファクターであり、又 f_x は、 $X = \text{Cl}$ のとき0.1773、 $X = \text{Br}$ のとき0.3996、 $X = \text{I}$ のとき0.6345である。

7.3.2 定量結果

塩素及び臭素の定量には燃焼生成ガスを塩素及び臭素イオンに還元して吸収するため吸収液として過酸化水素が用いられ、又ヨウ素の還元には抱水ヒドラジンが良く用いられている。硝酸第二水銀滴定において過酸化水素吸収液が好都合なのは有機ハロゲン化合物にイオウが含まれているとき、燃焼によって生じた二酸化イオウを硫酸イオンにする酸化剤としても働くためで、過酸化水素が存在しなければ二酸化イオウは亜硫酸イオンとなって吸収液中に溶存し、これが滴定終点における指示薬の変色を著しく妨害することになる。しかしながら、本法の銀滴定では亜硫酸イオンもヒドラジンの存在も滴定終点の検出には障害とならないため、塩素、臭素及びヨウ素の吸収液を統一するため抱水ヒドラジンを吸収液として使用することができる。

数種の異種ハロゲン化合物について分析を行ったところ、Table 7-3に示すように分析誤差の標準偏差として0.15(%)を得ることができた。本法は常用分析としても極めて再現性が良く、精度の高い方法であり、終点が鋭い屈折点として与えられること、又、従来の硝酸第二水銀による目視滴定のように試料液中の金属イオンを避ける必要のないことなど大きな利点がある。既に京都大学元素分析センター(薬学部)では数年来この方法で依頼分析を処理し、成果を挙げてきている。

Table 7-3 Microdetermination of organic halogens with argentometric titration using sodium selective glass electrode as indicator

Sample	Amount (mg)	Titrant for sample -titrant for blank 0.005 M AgNO ₃ (ml)	X (%)	
			Found	Dev.
p-Chlorobenzoic acid Cl = 22.65 %	3.572	4.575	22.71	+0.06
	3.268	4.415	22.65	±0
	3.459	4.175	22.63	-0.02
2,4,5-Trichloroaniline Cl = 54.13 %	3.300	10.090	54.21	+0.08
	3.370	10.245	53.90	-0.23
	3.567	10.895	54.15	+0.02
1,2,3,4,5,6-Hexachlorocyclohexane Cl = 73.14 %	3.551	14.585	72.82	-0.32
	3.598	14.830	73.08	-0.06
	3.532	14.560	73.09	-0.05
2,4-Dinitrochlorobenzene Cl = 17.50 %	3.605	3.575	17.58	+0.08
	3.281	3.240	17.51	+0.01
	3.532	3.490	17.52	+0.02
S-Benzylthiuronium chloride Cl = 17.49 %	3.471	3.418	17.46	-0.03
	3.595	3.553	17.53	+0.01
	3.488	3.463	17.61	+0.22
p-Bromoacetanilide Br = 37.33 %	3.959	3.711	37.45	+0.12
	3.889	3.601	37.00	-0.33
	4.058	3.796	37.37	+0.04
1,2,3,4,5,6-Hexabromocyclohexane Br = 85.99 %	3.492	7.532	86.17	+0.18
	3.508	7.532	85.78	-0.21
	3.780	8.721	85.83	-0.16
Iodobenzoic acid I = 51.17 %	6.301	5.100	51.36	+0.19
	5.989	4.825	51.12	-0.07
	5.210	4.990	50.98	-0.19

S.D. = 0.15 (%)

7.4 キレート滴定法によるカルシウムの定量

7.4.1 定量操作法

カルシウムを含む有機試料数mgを濾紙上に正確に量り取る。吸収液として0.5M 塩酸溶液 10mlを入れた酸素燃焼フラスコ中で焼却する。数分後フラスコを激しく振り混ぜ、試料の焼却によって生成され、白金ホルダーに付着している酸化カルシウムを吸収液中に完全に溶解する。吸収液を35 mlのエタノールを用いて100 mlのビーカーに移し替える。これに0.005 M EDTA-2Li標準溶液5.000 mlを加え、更にジイソプロピルアミン3 mlを加えて pHを10~11に調整した後、指示電極 (Corning NAS 11-18)

及び参照電極（ダブルジャンクション型）をそう入し、過剰の EDTA を 0.005 M 塩化カルシウム 標準溶液を用いて逆滴定する。あらかじめ、試料を含まない濾紙を用いて同様の操作を行い空試験値を求めておく。

試料中のカルシウム含有率は次式に従って算出する。

$$\text{Ca}\% = \frac{(\text{空試験滴定値 ml} - \text{試料滴定値 ml}) \times F \times 0.2004}{\text{試料量 mg}} \times 100$$

ただし、F はカルシウム含有量既知の標準物質を用いて求めた 0.005 M 塩化カルシウム標準溶液のファクターである。

7.4.2 定量結果

プロピオン酸カルシウムを標準物質に選び、Table 7-4 に掲げた数種の試料について定量操作法に従って分析したところ、分析誤差のばらつきとして標準偏差 $\sigma = 0.10$ (%) が得られた。

Table 7-4 Microdetermination of calcium in organic substances with chelatometric back-titration using sodium selective glass electrode as indicator

Sample	Amount (mg)	Titrant for blank -titrant for sample 0.005 M CaCl ₂ (ml)	Ca (%)		
			Calc.	Found	Dev.
Calcium acetate	3.305	3.720	22.75	22.56	-0.19
	3.266	3.726		22.86	+0.11
	3.132	3.539		22.65	-0.10
Calcium gluconate	3.443	1.617	9.31	9.41	+0.10
	3.441	1.615		9.41	+0.10
	3.700	1.706		9.24	-0.07
Calcium lactate	3.325	2.203	13.39	13.28	-0.11
	3.044	2.038		13.42	+0.03
	3.303	2.198		13.34	-0.05

S.D. = 0.10 (%)

第8章 結 論

ナトリウム及び1価陽イオン選択性電極の名称で市販されている陽イオン選択性電極の二、三の代表的なものについて、微量分析へ応用する目的でその応答特性の実態を調査し、次の知見を得た。

- 1) ナトリウムイオン選択性電極 (Orion 94-11 A) 及び1価陽イオン選択性電極 (Corning NAS 27-4) を用いてナトリウム及びカリウムイオン溶液の起電力を高感度電位差計で精密に測定することにより、微量分析に適合した $10^{-3} \sim 10^{-4}$ M 領域におけるそれぞれのイオン濃度を直接求めることを検討した。Orion 94-11 A の Nernst 応答はナトリウムイオン濃度 $10^{-1} \sim 10^{-4}$ M の範囲において良い直線性を保っているが、 10^{-4} M 以下ではかなり湾曲が著しくなる。一方、Corning NAS 27-4 ではカリウムイオン濃度 10^{-4} M に近いところでわずかに検量線が曲がる傾向があるが、これは Nernst 式に修正項を与えて近似させることができるので、この修正項を実験的に求め検量線を直線化した。その結果、ナトリウム及びカリウムイオンの濃度をそれぞれの濃度に対する相対誤差 0.43 % 及び 0.30 % 以内で計測し得ることが明らかにされた。
- 2) NAS 11-18 電極の銀イオン応答性を利用し、微量ハロゲン及びシアンイオンの自動滴定を試みた。有機溶媒中における塩素及び臭素イオンの滴定や水溶液中におけるヨウ素イオンの滴定のように生成されるハロゲン化銀の溶解度積が極めて小さい場合、電極は当量点近傍において突然電位飛躍を起こし滴定曲線は鋭い屈折を示す。これによって生ずる屈折点の位置は理論的には当量点より数 μ l 程度手前となるが、極めて再現精度が高いことからこれを滴定終点に採用することができた。このような現象は電極の水素及び銀イオンの複合応答によるものとして説明される。又、シアンイオンの滴定曲線ではジシアノ銀錯イオンの生成反応による第1段の電位飛躍で類似の形態が観察され、これを終点とすれば良好な滴定精度が得られることが判明した。
- 3) 1価及び2価陽イオン濃度の急激な変化に対して NAS 11-18 電極が示す応答特性について調査した。ナトリウム、銀、リチウムイオンに対してははじめの電位から新しい平衡電位に一方的に接近してゆくが、カリウム、ルビジウム、セシウム、アンモニウムイオン及びほとんどの2価陽イオンに対しては一時的な過渡電位を発現した後、やがて時間とともに消滅してゆくことが観察された。このような過渡的な応答は、電極膜表面の水和層中における拡散電位とガラス膜本体中における拡散電位が時差発現することによるものであり、イオンの易動度が両相において異なることによって説明される。

又この現象から、通常のナトリウムイオン溶液の計測において試料中に無視できるほど選択係数の小さい金属イオンが共存する場合、電極を被検液に浸した後十分時間が経過して共存イオンによる過渡電位が消滅するまで待ってから電極電位を測定すべきであることが示唆された。なお、NAS 27-4 電極ではいずれの陽イオンに対しても上述のような過渡電位は観察されなかったが、これはガラス電極膜表面からの水和層が深いため、ガラス膜内部の拡散電位は有限時間内では一定となり、水和層内の拡散電位との時差発現を起こさないからであると考えられる。

4) NAS 11-18 電極の多価金属イオンに対する過渡応答現象を滴定終点の検出手段に応用することを検討した。微量硫酸イオンのバリウム滴定では硫酸バリウムの水中溶解度積が大きく水溶液中の滴定では電位飛躍を認めることはできないが、有機溶媒性とすれば当量点近傍において遊離のバリウムイオンの急激な増加に対する電極の過渡応答によって滴定曲線は鋭敏に折れ曲がり、明確な終点を得ることができた。又、キレート試薬を滴定液とする多価金属イオンの直接滴定では明りょうな終点を得ることは困難であるが、一定過剰のキレート試薬を加え被検イオン又はこれより安定度定数の小さい金属イオンを滴定液とする逆滴定法によれば、金属キレートの安定度定数が極めて大きいため水溶液でも有機溶媒におけるバリウム滴定と類似の明確な終点を得られた。

5) 有機ナトリウム及びカリウム化合物を燃焼フラスコで焼却し、それぞれ Orion 94-11 A 電極及び Corning NAS 27-4 電極を用いて直接電位差法で微量定量を行った。カリウムの定量では白金バスケットを試料ホルダーに用いてもほぼ 100 % の回収率が得られるのに対し、ナトリウムの定量では燃焼時にナトリウムの白金内への浸透により低い分析値を与えるが、これは石英ホルダーを用いることで解決できた。

又、有機ハロゲン化合物をフラスコ燃焼後 NAS 11-18 を指示電極として銀滴定を行った。本法は、目視水銀滴定における試料中の共存金属イオンや銀線電極による銀滴定の際の銀線部へのハロゲン化銀沈殿の付着による滴定障害が取り除かれるとともに従来と変わらない定量精度が得られることから多数の試料を迅速に定量することが要求される実用分析に特に推奨できる。更に、NAS 11-18 電極を用いるキレート滴定法の応用例として有機物質中のカルシウムをフラスコ燃焼後逆滴定法によって定量し、ナトリウムやカリウム、ハロゲンと同程度の分析精度を得ることができた。

以上、陽イオン選択性ガラス電極特にナトリウムイオン選択性 NAS 11-18 電極は主応答イオンのナトリウムのみならずさまざまなイオンに対して、微量分析のような極めて精度の高い定量法にも適用できるなど分析化学の分野において多目的に活用し得るイオン選択性電極であることが明らかにされた。

謝 辞

終りに臨み、本論文の御校閲を賜り、種々の貴重な御助言を頂いた京都大学薬学部宇野豊三教授に深甚の謝意を表します。

又、本研究に際し、終始御懇篤なる御指導と御鞭撻を賜った京都薬科大学穂積啓一郎教授（元 京都大学薬学部助教授）に心からの感謝の意を表します。更に、本研究の機会を与えて下さった京都大学元素分析センター主任犬伏康夫教授並びに同センターの諸氏に感謝いたします。

実 験 の 部

各章の実験に用いた試薬及び器材を列挙する。

第 3 章

3.2 の実験

(1) 試 薬

ナトリウム標準溶液：特級塩化ナトリウム 0.5844 g を精密に量り取り，水を加えて正確に 1 ℓ にし， 10^{-2} M 原液とした。これを使用のつど必要な濃度に希釈して用いた。

トリス緩衝液：特級トリス（ヒドロキシメチル）アミノメタン 121.14 g を水に溶解し，特級塩酸 17.6 ml を加えて 1 ℓ とし，pH 8.8，イオン強度 0.2 M の緩衝液とした。

電極洗浄液：トリス緩衝液を 1/10 に希釈したものに塩化ナトリウムを加えて約 10^{-4} M のナトリウム溶液とし，ポリエチレンの噴射びんに貯わえた。

(2) 器 材

指示電極：オリオン社製ナトリウムイオン選択性ガラス電極 model 94-11A。電極膜は従来のガラス電極と異なり，円板状で，プラスチック円筒の下端にはめ込まれエポキシ樹脂で固定されている。この電極は測定時以外，トリス緩衝液を加えた 10^{-3} M 塩化ナトリウム溶液に浸しておいた。

参照電極：オリオン社製ダブルジャンクション塩化銀電極 model 90-02。内部電極のカリウムイオンが測定時に試料溶液中に混入するのを防ぐため，外部電極液には 0.1 M 硝酸アンモニウム溶液を毎日測定に先だって入れ替えた。

電位差計：ベックマン社製超精密 pH メーター 1019 形“Research”。高精度のポテンシオメーターによるゼロ復帰式のものであり，pH の最小目盛は 0.002 pH となっているので，これを目測で 0.0005 pH まで読み取った。

なお本実験は恒温室に近い状態の室で行い，試料液の温度変化による補正は pH メーターに備えてある 0.1℃ 目盛の温度補正を用いた。

3.3 の実験

(1) 試 薬

カリウム標準溶液：特級塩化カリウム 0.7456 g 又は特級フタル酸水素カリウム 2.0423 g を水 1 ℓ に溶解し 10^{-2} M 溶液とした。これを適宜希釈して用いた。

トリス緩衝液：特級トリス（ヒドロキシメチル）アミノメタン 121.14 g を水に溶解し，特級塩酸 52.8 ml を加えて 1 ℓ とし，pH 8，イオン強度 0.6 M の緩衝液とした。

(2) 器 材

指示電極：コーニング社製 1 価陽イオン選択性ガラス電極 NAS 27-4 Catalog No 476220。この電極を使用しないときにはトリス緩衝液を加えた 10^{-3} M 塩化カリウム溶液に浸しておいた。

参照電極：3.2 の実験と同様のもので，外部電橋液には試料溶液と同濃度のトリス緩衝液を入れて使用した。

電位差計：3.2 の実験と同様のものを使用した。

第 4 章

4.1 及び 4.2 の実験

(1) 試 薬

0.005 M 及び 0.0005 M 硝酸銀標準溶液：特級硝酸銀 0.8494 g 及び 0.0849 g をそれぞれ量り取り，200 ml の水に溶解した後イソプロパノールを加えて全量 1 ℓ とした。

0.005 M 及び 0.0005 M ハロゲンイオン溶液：特級ハロゲン化カリウム塩をそれぞれ計算量量り取り，水に溶解して 1 ℓ とした。

有機溶媒：アセトンは一級試薬を常法に従ってアルカリ蒸留したものを用い，その他のものは市販特級品をそのまま用いた。

(2) 器 材

指示電極：堀場製作所製ナトリウムイオン選択性ガラス電極 1512-05 T (NAS 11-18 相当)。電極を使用しないときは 0.01 M 硝酸銀溶液に浸しておいた。

参照電極：堀場製作所製微小体積測定用飽和カロメル電極 1826-05 T。この電極の先端に 0.1 M 硝酸アンモニウム溶液を満たし下端にコルク栓をはめた円筒を取り付け，電極の塩化カリウム内部液が試料溶液中に混入するのを防いだ。

自動電位差滴定装置：メトローム社製 Potentiograph E 436。記録計の記録紙幅 250 mm あたり 100 mV の電位幅で使用了。

4.3 の実験

(1) 試 薬

0.005 M 硝酸銀標準溶液：特級硝酸銀 0.8494 g を量り取り，水に溶解して 1 ℓ とした。

0.005 M シアンイオン標準溶液：特級シアン化カリウム 3.256 g を量り取り，1 ℓ の 0.1 M 水酸化カリウム溶液に溶解して 0.05 M シアンイオン溶液を調製し，これを毎日水で 10 倍に希釈したものを標準溶液と

した。

炭酸カリウム-炭酸水素カリウム緩衝液：0.02 M の炭酸カリウム溶液と炭酸水素カリウム溶液を 4 : 1 に混合して pH 10.5 の緩衝液とした。

(2) 器 材

指示電極：コーニング社製ナトリウムイオン選択性ガラス電極 NAS 11-18 Catalog No 476210。

参照電極：堀場製作所製ダブルジャンクション飽和カロメル電極 No 2535。外部電橋液には 1 M 硝酸カリウム溶液を入れて使用した。

自動電位差滴定装置：4.1 及び 4.2 の実験と同様のものを使用した。

第 5 章

5.1 及び 5.2 の実験

(1) 試 薬

トリス緩衝液：特級トリス（ヒドロキシメチル）アミノメタン 67.3 g を水に溶解し，特級塩酸 42.7 ml を加えて 1 ℓ とし，pH 7.2，イオン強度 0.5 M の緩衝液とした。

1 M ジイソプロピルアミン溶液：特級ジイソプロピルアミン 140 ml に水を加えて 1 ℓ とした。

これらの緩衝液は使用に際し 100 倍に希釈して用いた。

その他の試薬はすべて市販特級品をそのまま用いた。

(2) 器 材

ナトリウムイオン選択性ガラス電極：コーニング社製 NAS 11-18 電極 Catalog No 476210。オリオン社製 model 94-11A。国産品 NAS 11-18 相当電極。

1 価陽イオン選択性ガラス電極：コーニング社製 NAS 27-4 電極 Catalog No 476220。

pH ガラス電極：コーニング社製 Catalog No 476024。

参照電極：オリオン社製 銀-塩化銀電極 Model 90-01。

電位差計：コーニング社製デジタル 112 pH メーター。

記録計：柳本製作所 RA-2512 型。感度 1 mV。応答 1 s。

第 6 章

6.1 の実験

(1) 試 薬

0.005 M 塩化バリウム標準溶液：特級塩化バリウム二水塩 1.122 g を量り取り，300 ml の水に溶解した後イソプロパノールで全量 1 ℓ とした。これを Zn-EDTA による置換滴定法で標定しておいた。

0.005 M 硫酸：炭酸ナトリウムによる中和滴定法で標定しておいた。

0.2 M ヘキサミン緩衝液：特級ヘキサミン 28.04 g を量り取り，水に溶解して 1 ℓ とした。

0.01 M 塩酸：電極洗浄液としてポリエチレンの噴射びんに貯わえた。

(2) 器 材

指示電極：4.3 の実験と同様のものを使用した。

参照電極：3.2 の実験と同様のもので，外部電橋液には 0.2 M ヘキサミン緩衝液を入れて使用した。

自動電位差滴定装置：4.2 及び 4.3 の実験と同様のもので，記録計の記録紙幅 250 mm あたり 500 mV の電位幅で使用した。

6.2 の実験

(1) 試 薬

0.005 M 金属イオン試料溶液：各々の金属の塩酸塩又は硝酸塩の特級試薬を計算量量り取り，水に溶解して 1 ℓ とした。

又 0.0005 M 金属イオン試料溶液はこれを 10 倍に希釈して用いた。

0.005 M カドミウムイオン標準溶液：金属カドミウム（純度 99.999 %）の 0.562 g に特級硝酸 2.8 ml を加え加温して溶解し，更に，特級塩酸 5.6 ml を加え加温，冷後水を加えて 1 ℓ とした。これをエリオクロームブラック T を指示薬とする EDTA の目視キレート滴定法によってあらかじめ標準しておき，F) の実験に使用した。

0.005 M EDTA-モノエタノールアミン溶液：特級 EDTA（遊離酸）1.461 g を温湯に懸濁させ，特級モノエタノールアミン 0.6 ml を加え溶解し，冷後水を加えて全量 1 ℓ とした。又 0.0005 M EDTA-モノエタノールアミン溶液はこれを 10 倍に希釈して用いた。

0.005 M EDTA-2 Li 標準溶液：ドータイト EDTA-2 Li · H₂O 1.701 g を水に溶解して 1 ℓ とし，F) の実験に使用した。

有機アミン及びピリジン緩衝液：0.4 M トリエタノールアミン溶液，0.4 M モノエタノールアミン溶液，0.4 M 2, 4, 6-トリメチルピリジン溶液の各々と 0.2 M 塩酸の両液を適当に混合して各種 pH 値の緩衝液を調製した。

(2) 器 材

指示電極：4.3 の実験と同様のものを使用した。

参照電極：4.3 の実験と同様のもので，内部電極のカリウムイオンが試料溶液中に混入して滴定曲線に影響を与えることを防止するため外部電橋液には上記の有機アミン緩衝液を入れて使用した。

自動電位差滴定装置：4.2 及び 4.3 の実験と同様のものを使用した。

第7章

7.1の実験

(1) 試 薬

3.2の実験と同様のものを使用した。

(2) 器 材

燃焼フラスコ：300ml 容量の1級硬質ガラス製のもので、試料ホルダーが白金バスケット及び石英製のものを使用した。

その他の器材は3.2の実験と同様のものを使用した。

7.2の実験

(1) 試 薬

3.3の実験と同様のものを使用した。

(2) 器 材

燃焼フラスコは7.1の実験の白金ホルダーを、その他の器材は3.3の実験と同様のものを使用した。

7.3の実験

(1) 試 薬

5%抱水ヒドラジン：特級80%抱水ヒドラジン1mlを毎日水15mlで希釈したものを使用した。

その他の試薬は4.1及び4.2の実験と同様のものを使用した。

(2) 器 材

燃焼フラスコは7.1の実験の白金ホルダーを、その他の器材は4.1及び4.2の実験と同様のものを使用した。

7.4の実験

(1) 試 薬

ジソプロピルアミンは市販特級試薬をそのまま、その他の試薬は6.2の実験と同様のものを使用した。

(2) 器 材

燃焼フラスコは7.1の実験の白金ホルダーを、その他の器材は6.2の実験と同様のものを使用した。

引 用 文 献

- 1) G. Eisenman: "The Electrochemistry of Cation-Sensitive Glass Electrodes", in *Adv. Anal. and Inst.*, Edited by C. N. Reilly, Vol. 4, p. 213 (1965), (Interscience, New York).
- 2) G. Eisenman (Editor): "Glass Electrodes for Hydrogen and Other Cations", (1967), (Marcel Dekker, New York).
- 3) R. A. Durst (Editor): "Ion-Selective Electrodes", *Nat. Bur. Stand. (U.S.)*, Spec. Publ., 314, (1969).
- 4) G. J. Moody, J. D. R. Thomas: "Selective Ion Sensitive Electrodes", (1970), (Marrow, Watford, England).
- 5) M. Cremer: *Z. Biol.*, 47, 562 (1906).
- 6) G. Eisenman, D. O. Rudin, J. U. Casby: *Science*, 126, 831 (1957).
- 7) E. Pungor, J. Havas, K. Tóth: *Acta Chim. Hung.*, 41, 239 (1964).
- 8) M. S. Frant, J. W. Ross: *Science*, 154, 1553 (1966).
- 9) J. W. Ross: *ibid.*, 156, 1378 (1967).
- 10) Z. Štefanac, W. Simon: *Microchem. J.*, 12, 125 (1967).
- 11) 石橋信彦: "溶媒抽出及び液膜型イオン電極に関する研究", *分析化学*, 23, 1091 (1974).
- 12) H. Hirata, K. Higashiyama: *Anal. Chim. Acta*, 54, 415 (1971).
- 13) H. Hirata, K. Higashiyama: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 44, 2420 (1971).
- 14) H. Hirata, K. Date: *Talanta*, 19, 391 (1972).
- 15) W. S. Hughes: *J. Amer. Chem. Soc.*, 44, 2860 (1922).
- 16) H. Schiller: *Ann. Physik.*, 74, 105 (1924).
- 17) K. Horovitz: *Z. Phys. Chem.*, (Leipzig), 115, 424 (1925).
- 18) K. Horovitz, J. Zimmermann: *Sitz. Akad. Wiss. Wien.*, 134, 335 (1925).
- 19) G. Eisenman: *Biophys. J.*, 2, 259 (1962).
- 20) F. Conti, G. Eisenman: *ibid.*, 5, 247 (1965).
- 21) 吉村寿人, 松下 寛, 森本武利: "pH の理論と測定法", p. 173 (丸善).
- 22) B. Lengyel, B. Csákvári, Z. Boksay: *Acta Chim. Hung.*, 25, 225 (1960).
- 23) B. Lengyel, B. Csákvári: *Z. Phys. Chem.*, 228, 97 (1965).
- 24) N. Landqvist: *Acta Chem. Scand.*, 9, 595 (1955).
- 25) 永沢 満: *日本化学雑誌*, 71, 82, 及び 196 (1950).
- 26) R. P. Buck: *Anal. Chem.*, 45, 654 (1973).
- 27) R. P. Buck, J. H. Boles, R. D. Porter, J. A. Margolis: *ibid.*, 46, 255 (1974).

- 28) G. A. Rechnitz, M. R. Kresz, S. B. Zamochnick: *ibid.*, 38, 973 (1966).
- 29) K. Srinivasan, G. A. Rechnitz: *ibid.*, 41, 1203 (1969).
- 30) G. A. Rechnitz, H. F. Hamka: *Z. Anal. Chem.*, 214, 252 (1965).
- 31) K. Tóth, I. Gavallér, E. Pungor: *Anal. Chim. Acta*, 57, 131 (1971).
- 32) "News letter / specific ion electrode technology", Vol. III, No. 1 & 2, (1970), (Orion Research Inc.).
- 33) G. Mattock, R. Uncles: *Analyst*, 87, 977 (1962).
- 34) J. Haslam, J. B. Hamilton, D. C. M. Squirrell: *ibid.*, 85, 556 (1960).
- 35) D. G. Newman, C. Tomlinson: *Microchim. Acta*, 1961, 73.
- 36) 奈良明雄, 伊東和子: 分析化学, 11, 454 (1962).
- 37) R. McGillivray, S. C. Woodger: *Analyst*, 91, 611 (1966).
- 38) A. L. Budd: *J. Electroanal. Chem.*, 5, 35 (1963).
- 39) R. Geyer, K. Chojanacki, C. Stief: *Z. Anal. Chem.*, 200, 326 (1964).
- 40) L. L. Gerchman, G. A. Rechnitz: *ibid.*, 230, 265 (1967).
- 41) P. W. Carr: *Anal. Chem.*, 43, 425 (1971).
- 42) P. W. Carr: *ibid.*, 44, 452 (1972).
- 43) D. C. Luehrs, R. T. Iwamoto, J. Kleinberg: *Inorg. Chem.*, 5, 201 (1966).
- 44) R. M. Wick: *Quart. Rev. Am. Electroplater's Soc.*, 19, 20 (1933); *C. A.* 27, 2394.
- 45) 西山誠二郎, 入部和男, 公衆衛生年報, 1, 43 (1953).
- 46) 市川重春, 山手 昇: 衛生試験所報告, 79, 29 (1961).
- 47) 田中龍彦, 本田武志, 吉森考良: 分析化学, 24, 133 (1971).
- 48) S. M. Friedman, J. P. Jamieson, M. Nakashima, C. L. Friedman: *Science*, 130, 1252 (1959).
- 49) G. A. Rechnitz, G. C. Kugler: *Anal. Chem.*, 39, 1682 (1967).
- 50) B. Karlberg: *J. Electroanal. Chem.*, 42, 115 (1973).
- 51) G. Eisenman: "Glass Microelectrodes", Edited by M. Lavallée, O. F. Shanne, N. C. Hébert, p. 57 (1969), (John Wiley & Sons. Inc., New York).
- 52) 島田 潜, 小野菊繁, 河田克郎: 三共研究所年報, 21, 40 (1969).
- 53) 上野景平: "キレート滴定法", p. 42 (1974). (南江堂).
- 54) W. Schöniger: *Mikrochim. Acta*, 1955, 123.
- 55) 奈良明雄: "有機微量定量分析", 有機微量分析研究懇談会編集, p. 383 (1969). (南江堂)
- 56) 穂積啓一郎: "有機定量分析", 基礎分析化学講座 11巻, p. 38 (1974). (共立出版)
- 57) H. H. Barber, I. M. Kolthoff: *J. Amer. Chem. Soc.*, 50, 1625 (1928).
- 58) C. Cimmerman, P. E. Wegner, C. J. Rzymowska: *Mikrochem.*, 20, 1 (1936).
- 59) J. Kisser: *ibid.*, 1, 25 (1923).